

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Departamento de Óptica



**ESTUDIO MAGNÉTICO DE COMPUESTOS DE  
NANOPARTÍCULAS DE [GAMMA]-FERRITA  
DISPERSAS EN SÍLICE MEDIANTE EL EFECTO  
FARADAY Y SU APLICACIÓN A SENSORES DE CAMPO  
MAGNÉTICO**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR**

Gregorio Rosa Palacios

Bajo la dirección de los Doctores:

Rafael Pérez del Real  
Héctor Guerrero Padrón

**Madrid, 2005**

**ISBN: 978-84-669-2558-7**

**© Gregorio Rosa Palacios, 2004**

# **ESTUDIO MAGNÉTICO DE COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS DE $\gamma$ -FERRITA DISPERSAS EN SÍLICE MEDIANTE EL EFECTO FARADAY Y SU APLICACIÓN A SENSORES DE CAMPO MAGNÉTICO**

**Gregorio Rosa Palacios**

Trabajo dirigido por: **Dr. Rafael Pérez del Real**  
**Dr. Héctor Guerrero Padrón**



**Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial**  
Laboratorio de Optoelectrónica



**Universidad Complutense de Madrid**  
Facultad de Ciencias Físicas  
Departamento de Óptica

**Tesis Doctoral, 2004**

## Agradecimientos

---

Cuando paso la última página de este trabajo me doy cuenta de la gran cantidad de personas que han tomado parte en él de una u otra forma. Sin ellos no habría sido posible. Con estas palabras quiero mostrarles mi agradecimiento.

En primer lugar a mis Directores de Tesis, Héctor Guerrero Padrón y Rafael Pérez del Real. Héctor me descubrió el mundo de la investigación. Él ha sido el alma que ha creado y ha mantenido a flote este proyecto. Rafa siempre ha estado ahí, animándome y apoyándome. Cualquier día a cualquier hora tenía listos algún concepto de magnetismo y alguna broma. Juntos los tres hemos recorrido un largo camino, tanto en lo académico como en lo personal. Creo que ahora puedo pensar en ellos como en mis maestros y mis amigos.

Durante todos estos años el INTA se ha convertido en una segunda casa para mí, y una parte importante de la *culpa* la han tenido Pepe Torres y Lola Sabau, que siempre me han transmitido su confianza.

Un pilar fundamental del trabajo han sido nuestros amigos del CSIC. Cómo no recordar a Paco, Eva y Marcos que han fabricado los materiales; a Puerto y a Carlos Serna por sus consejos y sobre todo a David, a quien considero muy cercano.

Cuando miro hacia atrás siento que el roce diario con mis compañeros crea esa sensación de bienestar que hace el trabajo agradable. A ellos les debo que estos años hayan parecido semanas, tanto en la etapa del LINES como en la del Laboratorio de Optoelectrónica. Gracias por todos esos momentos a mis compañeros del LINES: Tomás, Luis, Carmen, Armonía, Raquel, Gonzalo, Benja (el mejor pulidor del INTA) y Ángela; y gracias a mis compañeros del Laboratorio de Optoelectrónica: Susanita, María Luisa, Remo, Ignacio, Juanjo, Javi, Maite y Charlie; y a los allegados: Alix y Santi. He dejado en este apartado para el final a Alberto y a Marina. En cuanto a Alberto, sin su paciencia y sus enseñanzas sobre programación, elipsometría y música no se podría haber llevado a cabo una parte importante de este trabajo. Marina diseñó toda la electrónica de detección del nanosensor magnético. Por eso, por estar siempre de buen humor en el despacho y por invitar a los cafés tendré siempre una deuda con ella.

Quisiera agradecer también la atención que siempre han tenido conmigo a los Profesores Claudio Aroca y Pedro Sánchez y en general a todos los integrantes del Grupo de Dispositivos Magnéticos (UPM-UCM) por sus aportaciones al sensor de NANOSAT 01. A Pilar Valles y a Pepe Alba quienes, como especialistas en microscopía del INTA me han proporcionado resultados y consejos que han resultado muy valiosos. A Antonio Sánchez, cuyas aportaciones sobre cuestiones térmicas han sido inapreciables. A Chelo por sus *gestioncillas*.

Por último quiero extender este agradecimiento a mis amigos y sobre todo a mi familia quienes, con su aliento, me han dado fuerzas para poder llevar el trabajo a su fin.



*Para todos los que tanto me habéis apoyado*

## Índice

---

### Capítulo 1

#### **Introducción. Marco Conceptual** **1**

---

#### **1.1. NANOCOMPUESTOS DE $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>** ..... **3**

#### **1.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS** ..... **5**

##### **1.2.1. El modelo Stoner & Wohlfarth (SW)** ..... **5**

1.2.1.1. Partícula con su dirección de fácil imanación alineada con el campo magnético aplicado

1.2.1.2. Partícula con su dirección de fácil imanación formando un ángulo  $\psi$  con el campo magnético aplicado

1.2.1.3. Conjunto de partículas

##### **1.2.2. Comportamiento con agitación térmica** ..... **12**

1.2.2.1. Superparamagnetismo

1.2.2.2. Estudio en el rango completo de temperaturas

<b>1.2.3. Tiempo de relajación .....</b>	<b>20</b>
1.2.3.1. Tiempo de relajación en sistemas sin interacción entre partículas	
1.2.3.2. Influencia del tiempo de medida	
<b>1.2.4. Coercitividad .....</b>	<b>24</b>
<b>1.2.5. Remanencia .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.6. Susceptibilidad .....</b>	<b>28</b>
<b>1.3. EFECTOS MAGNETOÓPTICOS. EFECTO FARADAY .....</b>	<b>31</b>
<b>1.3.1. Descripción macroscópica del efecto Faraday .....</b>	<b>33</b>
<b>1.3.2. Descripción cuántica del efecto Faraday .....</b>	<b>38</b>
<b>1.3.3. Efecto Faraday en los distintos materiales .....</b>	<b>38</b>
1.3.3.1. Materiales diamagnéticos y paramagnéticos	
1.3.3.2. Materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos	
1.3.3.3. Conjuntos de nanopartículas	
<b>1.3.4. Rotación de Faraday en <math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>42</b>
<b>1.4. ÍNDICE DE REFRACCIÓN COMPLEJO DE LA <math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>43</b>

## Capítulo 2

### Desarrollos teóricos **49**

---

<b>2.1. CAMPO COERCITIVO .....</b>	<b>50</b>
2.1.1. Dependencia con la temperatura .....	50
2.1.2. Dependencia con el tiempo de medida .....	52
<b>2.2. REMANENCIA .....</b>	<b>53</b>
<b>2.3. COERCITIVIDAD Y REMANENCIA DE UN CONJUNTO DE PARTÍCULAS CON UNA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS : .....</b>	<b>56</b>
<b>2.4. SUSCEPTIBILIDAD .....</b>	<b>58</b>
2.4.1. $\chi_{DC}$ para temperaturas y campos bajos .....	58

2.4.2. $\chi_{AC}$ .....	60
2.4.2.1. Descripción del modelo	
2.4.2.2. Ventajas y limitaciones del modelo	
 <b>Capítulo 3</b>	
<b><u>Desarrollos experimentales</u></b> .....	<b>73</b>
 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES .....	74
3.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES .....	75
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	76
3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	79
3.5. SISTEMAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS MUESTRAS .....	81
3.5.1. Parámetros de Stokes .....	82
3.5.2. Coeficiente de absorción .....	86
3.5.3. Rotación de Faraday .....	87
3.5.3.1. Medidas en saturación	
3.5.3.2. Medidas con campos bajos	
3.5.3.3. Medidas en longitud de onda	
3.5.3.4. Medidas DC en temperatura	
3.5.3.5. Medidas AC en temperatura	

 <b>Capítulo 4</b>	
<b><u>Resultados experimentales</u></b> .....	<b>103</b>
 4.1. MEDIDAS COMPLEMENTARIAS .....	104
4.1.1. Transmitancia de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	104
4.1.2. Parámetros de Stokes .....	109

<b>4.2. ROTACIÓN DE FARADAY DE LOS NANOCOMPUESTOS DE</b>	
<b><math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>114</b>
<b>4.2.1. Medidas a temperatura ambiente .....</b>	<b>115</b>
4.2.1.1. Estudios en saturación	
4.2.1.2. Estudios en longitud de onda	
<b>4.2.2. Medidas en temperatura .....</b>	<b>123</b>
4.2.2.1. Ciclos de pequeña amplitud	
4.2.2.2. Ciclos cercanos a la saturación	
<b>4.2.3. Estudio de la constante de anisotropía .....</b>	<b>131</b>
<b>4.2.4. Estudio de la <math>\chi_{AC}</math> .....</b>	<b>133</b>
<b>4.2.5. Estudios con campo bajos a temperatura ambiente .....</b>	<b>136</b>

## Capítulo 5

### Aplicaciones. Desarrollo de sensores **139**

<b>5.1. MAGNETÓMETRO EXPERIMENTAL PARA NANOSAT 01.....</b>	<b>141</b>
5.1.1. Introducción .....	141
5.1.2. La misión NANOSAT 01.....	142
5.1.3. El entorno espacial .....	143
5.1.4. Nanosensor magnético del NANOSAT 01 .....	145
<b>5.2. DESPLAZADOR DE CAMPO MAGNÉTICO EN</b>	
<b>    SENSORES DE EFECTO FARADAY POR REFLEXIÓN .....</b>	<b>154</b>

## Capítulo 6

### Conclusiones **161**

### Anexo **163**

# Capítulo 1

## Introducción. Marco Conceptual

---

### 1.1. NANOCOMPUESTOS DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

### 1.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

#### 1.2.1. El modelo Stoner & Wohlfarth (SW)

- 1.2.1.1. Partícula con su dirección de fácil imanación alineada con el campo magnético aplicado
- 1.2.1.2. Partícula con su dirección de fácil imanación formando un ángulo  $\psi$  con el campo magnético aplicado
- 1.2.1.3. Conjunto de partículas

#### 1.2.2. Comportamiento con agitación térmica

- 1.2.2.1. Superparamagnetismo
- 1.2.2.2. Estudio en el rango completo de temperaturas

#### 1.2.3. Tiempo de relajación

- 1.2.3.1. Tiempo de relajación en sistemas sin interacción entre partículas
- 1.2.3.2. Influencia del tiempo de medida

#### 1.2.4. Coercitividad

#### 1.2.5. Remanencia

#### 1.2.6. Susceptibilidad

### 1.3. EFECTOS MAGNETOÓPTICOS. EFECTO FARADAY

#### 1.3.1. Descripción macroscópica del efecto Faraday

#### 1.3.2. Descripción cuántica del efecto Faraday

#### 1.3.3. Efecto Faraday en los distintos materiales

- 1.3.3.1. Materiales diamagnéticos y paramagnéticos
- 1.3.3.2. Materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos
- 1.3.3.3. Conjuntos de nanopartículas

#### 1.3.4. Rotación de Faraday en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### 1.4. ÍNDICE DE REFRACCIÓN COMPLEJO DE LA $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La investigación que aquí se presenta pretende profundizar en las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas monodominio en una matriz no magnética. A diferencia de la gran mayoría de estudios que abordan la misma problemática, se ha recurrido a técnicas magnetoópticas y más concretamente al efecto Faraday como la herramienta elegida en el desarrollo experimental de dicho trabajo, con las ventajas e inconvenientes que ello conlleva y que se irán desgranando en los próximos capítulos.

La temática elegida se podría encuadrar tanto en el magnetismo como en la magnetoóptica, aunque se acerca a un campo más amplio como es el de la Nanotecnología, ya que las dimensiones de las partículas estudiadas (entre 3 y 25 nanómetros) corresponden al dominio de esta rama de la Ciencia. Han sido precisamente las técnicas de fabricación de nanopartículas, las que han permitido crear materiales magnéticos suficientemente transparentes para poder ser estudiados mediante métodos ópticos de transmisión y por tanto, han posibilitado la realización de este estudio.

Más concretamente, el material bajo estudio ha sido una matriz de sílice que contiene partículas de la fase gamma del óxido de hierro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$ ). La  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita) ha contado hasta el presente con una gran presencia en los estudios sobre partículas magnéticas debido a su aplicación en la grabación magnética. Es el deseo de este trabajo el lograr una mejor comprensión de los procesos físicos que gobiernan el comportamiento de los conjuntos de partículas magnéticas. Para ello se han perfeccionado sistemas de medida experimentales, se han propuesto nuevos enfoques de las teorías existentes y se han desarrollado simulaciones del comportamiento de los sistemas reales.

Antes de exponer los resultados obtenidos es preciso introducir al lector en el marco conceptual sobre el que se va a desarrollar el trabajo. Para ello, este primer capítulo se va a desglosar en tres partes en las que se expondrá de forma sucinta el camino que se ha seguido desde los primeros conjuntos de partículas hasta los materiales actuales, las más relevantes propiedades magnéticas de los conjuntos de partículas y los principios físicos en los que se basa el efecto Faraday. Asimismo se hará referencia a los precedentes de este trabajo repasando algunos de los resultados existentes en la literatura relativos a la rotación de Faraday y al coeficiente de absorción de nanopartículas de maghemita.

## 1.1. NANOCOMPUESTOS DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

La aparición de los materiales nanoestructurados es relativamente reciente y su desarrollo se ha producido prácticamente en las dos últimas décadas. No obstante, el sistema físico que configuran el conjunto de partículas magnéticas monodominio se ha estudiado desde la mitad del siglo XX. Los primeros progresos realizados en conjuntos de partículas magnéticas son eminentemente teóricos debido a la gran dificultad de conseguir muestras con calidad suficiente para realizar medidas fiables. Dichas muestras se obtenían generalmente mediante una fina molienda del material en cuestión y su posterior inmersión en un líquido de alta viscosidad, como podía ser el mercurio. A pesar de esta dificultad, es en esta época cuando se sientan las bases del comportamiento físico del sistema a través de trabajos muy brillantes, aparte de por su rigor científico, por su originalidad en el tratamiento de un problema novedoso. Especialmente significativos son los artículos publicados por E. C. Stoner & E. P. Wohlfarth<sup>1</sup> en 1948, L. Néel<sup>2</sup> en 1949 y W. F. Brown Jr.<sup>3</sup> en 1963.

El desarrollo de los nanocompuestos (compuestos en los que alguno de sus componentes presenta dimensiones nanométricas) ha permitido un gran desarrollo experimental en la década de los 80, semejante al teórico desplegado 30 años antes. Los primeros experimentos con estos nuevos materiales consisten en pequeñas partículas suspendidas en soluciones coloidales estabilizadas mediante la adición de pequeñas cantidades de polímeros<sup>4</sup>. El paso siguiente fue solidificar la solución y obtener los primeros nanocompuestos. Tras la aparición de los compuestos en matrices poliméricas se pasó a la experimentación con cristales porosos consiguiendo así sintetizar pequeñas moléculas en una matriz de sílice<sup>5</sup> y por fin, a la formación de nanopartículas en el interior de una matriz. En 1988 aparecen trabajos relativos a nanocompuestos de CdS en *nafion* y se realizan experimentos relativos a la absorción del material<sup>6</sup>. Las grandes posibilidades que comienzan a atisbarse permiten la aparición de las primeras aplicaciones en óptica no lineal<sup>7</sup>, en las cuales se puede comprobar que la susceptibilidad no lineal del compuesto es siempre igual o mayor que la del componente nanométrico en estado masivo.

Estudios posteriores permiten aplicaciones diversas, como el desarrollo de nanoestructuras para crear películas para láseres de estado sólido<sup>8</sup>, la aparición de efectos electroluminiscentes<sup>9</sup> o la sintetización de compuestos con altos índices de refracción, habiéndose llegado a lograr compuestos (PbS en una matriz de gelatina) con un índice de refracción de 2.5<sup>10</sup>, y posteriormente, variando el tamaño de partícula, 3.9<sup>11</sup>, por lo que se utilizaron para crear filtros antirreflectantes.

Muchos y muy variados son los materiales nanoestructurados desarrollados y un estudio detallado de todos ellos correspondería a un trabajo mucho más ambicioso que éste, por lo que nos centraremos a partir de ahora en un tipo concreto de ellos: aquellos que presentan propiedades magnetoópticas y más concretamente los que exhiben efecto Faraday. El presente estudio se ha realizado en su totalidad sobre la base de uno de estos compuestos: nanopartículas de la variedad alotrópica gamma del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz de  $\text{SiO}_2$  amorfo.



Los diferentes óxidos de hierro han sido ampliamente estudiados y más concretamente las variedades  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se han desarrollado debido a su uso como materiales utilizados en la grabación magnética<sup>12</sup>. Desde la década de los 80 se han venido utilizando partículas (de tamaños cercanos al límite del monodominio) y láminas delgadas de estos materiales como medios de grabación de alta densidad<sup>13,14</sup>. Pero es ya en la última década del siglo cuando comienzan a publicarse los primeros trabajos relativos a nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersas en matrices transparentes. En este sentido, el primer trabajo, publicado en Science el 10 de julio de 1992, obra de un grupo encabezado por R. F. Ziolo<sup>15</sup>, presenta láminas de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersas en matrices poliméricas de 0.3  $\mu\text{m}$  de espesor y compara su absorción óptica e imanación de saturación con las de láminas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En este trabajo se define el nuevo compuesto como el primer material magnético transparente.

A partir de ese momento aparecen distintos grupos que comienzan a trabajar con estos materiales. Uno de los más activos, encabezado por J. K. Vassiliou, en colaboración con el grupo de Ziolo, profundiza en las propiedades ópticas y magnéticas del compuesto<sup>16,17</sup>. D. Niznasky sintetiza las partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz de sílice mediante el proceso sol-gel y también realiza trabajos magnéticos acerca de la transición a la fase superparamagnética en función de la temperatura<sup>18</sup>.

No obstante, al no ser transparentes los compuestos magnéticos, los métodos ópticos por transmisión apenas se han utilizado para realizar estudios magnéticos del conjunto de partículas. Es a partir del trabajo de Ziolo, y asociados a materiales nanoestructurados, cuando han aparecido un mayor número de publicaciones relativas a los experimentos de este tipo debido al considerable aumento en la transparencia que confieren la especial disposición estructural de los compuestos, hasta el punto de realizarse estudios puramente ópticos de ellos. Más adelante se expondrán algunos de estos trabajos.

Por último cabe destacar el horizonte sin duda amplio de estos materiales. Además de las aplicaciones clásicas magnéticas y magnetoópticas, nos encontramos de nuevo la grabación magnética como destino industrial más importante de las nanopartículas. El gran avance experimentado por las tecnologías informáticas ha reducido el tamaño de las partículas que se pueden utilizar como unidad básica de almacenamiento de información al límite superparamagnético, por lo que el estudio del sistema de partículas magnéticas se antoja muy importante en el desarrollo tecnológico de los próximos años. Este trabajo no pretende sino aportar una contribución a dicho estudio.

## 1.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

En este apartado se va a profundizar en la exploración de las propiedades magnéticas de un conjunto de nanopartículas de maghemita en una matriz de sílice a través de un acercamiento a las teorías que describen el comportamiento del sistema físico bajo estudio. Este repaso permitirá asimismo el acercamiento a los trabajos más importantes realizados en este campo y nos situará en el estado actual de un estudio plenamente vigente y objeto de una interesante discusión científica.

Las propiedades magnéticas que definen este sistema físico son la susceptibilidad magnética, el campo coercitivo, la remanencia, la temperatura de bloqueo y el tiempo de relajación. Los parámetros que afectan a estas variables son la temperatura, el volumen de la partículas, la anisotropía que presentan, el campo externo y el tiempo de medida característico de cada experimento. En este capítulo también se definirán y se establecerán las relaciones entre ellos.

### 1.2.1. EL MODELO STONER & WOHLFARTH (SW)

La publicación en 1948<sup>1</sup> del artículo titulado “*A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*” supone la aparición del primer trabajo en el cual se sientan firmemente las bases del comportamiento magnético de un conjunto de partículas monodominio. A pesar del rigor en la realización del trabajo, presenta la limitación de no contemplar la agitación térmica como variable del sistema, por lo que actualmente su aplicación se reduce tan sólo a temperaturas cercanas al cero absoluto.

#### 1.2.1.1. PARTÍCULA CON SU DIRECCIÓN DE FÁCIL IMANACIÓN ALINEADA CON EL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO

Supongamos una partícula monodominio de volumen  $V$ . En ausencia de un campo magnético externo, la imanación de la partícula está dirigida hacia uno de los dos sentidos de una dirección que llamaremos de fácil imanación, determinada por las distintas anisotropías. Si la imanación de saturación del material es  $M_s$ , su momento magnético es  $m = M_s V$ . Aplicamos sobre ella un campo  $H$  en la dirección de fácil imanación. Si llamamos  $\theta$  al ángulo que forman la imanación y el sentido positivo del campo aplicado, la energía de la partícula se puede expresar como:

$$E = KV \sin^2 \theta - m \mu_0 H \cos \theta \quad (1.1)$$

$K$  es la constante de anisotropía de la partícula y engloba todas las anisotropías presentes en la partícula. En su trabajo original, SW contemplan tan sólo la anisotropía de forma, pero este hecho no resta generalidad al estudio.  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío.

En general es mucho más conveniente utilizar las magnitudes reducidas:

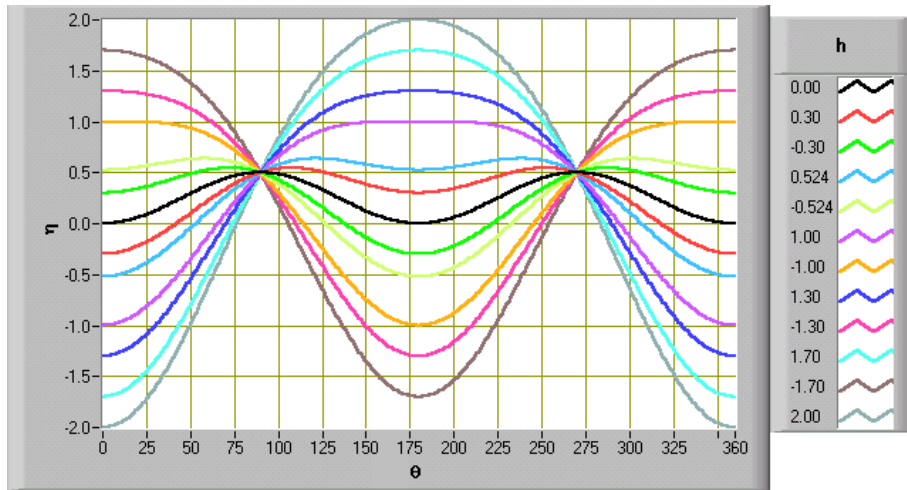
- Energía reducida: 
$$\eta = \frac{E}{2KV} \quad (1.2)$$

- Campo de anisotropía: 
$$H_a = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \quad (1.3)$$

- Campo reducido: 
$$h = \frac{H}{H_a} \quad (1.4)$$

Con estas expresiones, (1.1) queda transformada en:

$$\eta = \frac{1}{2} \sin^2 \theta - h \cos \theta \quad (1.5)$$



**Figura 1.1.** Energía reducida para distintos valores del campo aplicado.

La Figura 1.1 muestra la energía reducida de la partícula para distintos valores del campo aplicado. Los puntos de equilibrio de la partícula los encontraremos en los mínimos de energía:

$$\frac{d\eta}{d\theta} = \sin \theta \cos \theta + h \sin \theta = 0 \quad (1.6)$$

$$\sin \theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \theta = 0, \pi, \dots$$

$$\cos \theta = -h$$

Los puntos así obtenidos pueden ser máximos, mínimos o puntos de inflexión. El punto de inflexión define el momento en el cual la partícula pasa de una posición estable a una inestable. En ese momento se produce una rotación irreversible. Para discernirlos hay que recurrir a la segunda derivada:

$$\frac{d^2\eta}{d\theta^2} = \cos^2\theta - \sin^2\theta + h \cos\theta \quad (1.7)$$

Un análisis de (1.7) nos indica el estado en que se encuentra la partícula en función del campo aplicado y de la historia previa:

$$\underline{\theta = 0}$$

$\frac{d^2\eta}{d\theta^2} = 1 + h$	$h > -1$	$1 + h > 0$	Mínimo estable	(1.8)
	$h = -1$	$1 + h = 0$	Rotación	
	$h < -1$	$1 + h < 0$	Máximo inestable	

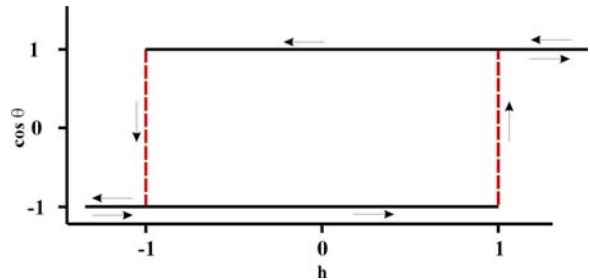
$$\underline{\theta = \pi}$$

$\frac{d^2\eta}{d\theta^2} = 1 - h$	$h > 1$	$1 - h < 0$	Máximo inestable	(1.9)
	$h = 1$	$1 - h = 0$	Rotación	
	$h < 1$	$1 - h > 0$	Mínimo estable	

$$\underline{\cos \theta = -h}$$

$\frac{d^2\eta}{d\theta^2} = h^2 - 1$	$h^2 < 1$	$h^2 - 1 < 0$	Máximo inestable	(1.10)
	$h = \pm 1$	$h^2 - 1 = 0$	Rotación	
	$h^2 > 1$	$\cos \theta \neq -h$		

A partir de estos resultados se deduce que la partícula se encuentra en una situación estable tan sólo cuando la imanación es paralela al campo aplicado, cualquiera que sea la magnitud de éste, o bien cuando la imanación es opuesta al campo aplicado si su valor es  $|h| < 1$ . Cuando el campo alcanza este valor, la imanación de la partícula sufre una rotación irreversible de  $180^\circ$  hasta colocarse de nuevo paralela al campo, pero en sentido opuesto al inicial. En la Figura 1.1 puede observarse que para los valores negativos de  $h$ , tan sólo existe un mínimo en  $0^\circ$  para  $|h| < 1$ , y para los valores positivos de  $h$  sólo existe un mínimo en  $180^\circ$  también cuando  $h < 1$ . La Figura 1.2 representa la dirección de imanación frente al campo aplicado. Las líneas en rojo indican las rotaciones irreversibles.



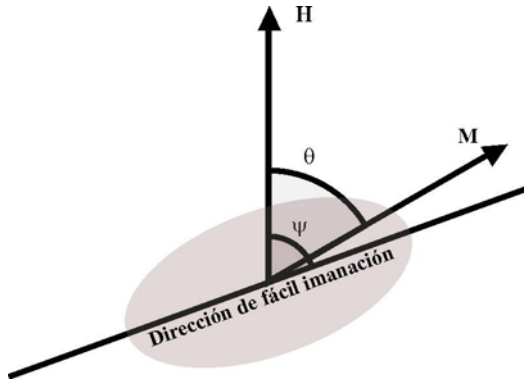
**Figura 1.2.** Dirección de imanación vs. campo aplicado para una partícula con su dirección de fácil imanación paralela al campo aplicado. Las líneas rojas indican las rotaciones de la partícula.

Se definen los valores críticos como aquellos para los cuales se produce la rotación. Así para este caso los valores críticos son:

- $h_k = \pm 1$
- $\theta_k = 0, \pi$
- $\eta_k = 1$

Cuando la dirección de fácil imanación de las partículas y la dirección del campo aplicado son las mismas, el campo crítico coincide con el campo coercitivo.

### 1.2.1.2. PARTÍCULA CON SU DIRECCIÓN DE FÁCIL IMANACIÓN FORMANDO UN ÁNGULO $\psi$ CON EL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO



**Figura 1.3.** Ángulos entre la imanación, la dirección de fácil imanación y el campo aplicado para una partícula monodominio.

Supongamos una partícula de volumen  $V$  (Figura 1.3). Si la imanación de saturación del material es  $M_s$  su momento magnético es  $m = M_s V$ . Aplicamos un campo  $H$ .  $K$  es la constante de anisotropía. La dirección de fácil imanación de la partícula forma un ángulo  $\psi$  con el campo aplicado. Si llamamos  $\theta$  al ángulo que forman la imanación y el sentido positivo del campo aplicado, la energía de la partícula se puede expresar como:

$$E = KV \sin^2(\psi - \theta) - \mu_0 m H \cos \theta \quad (1.11)$$

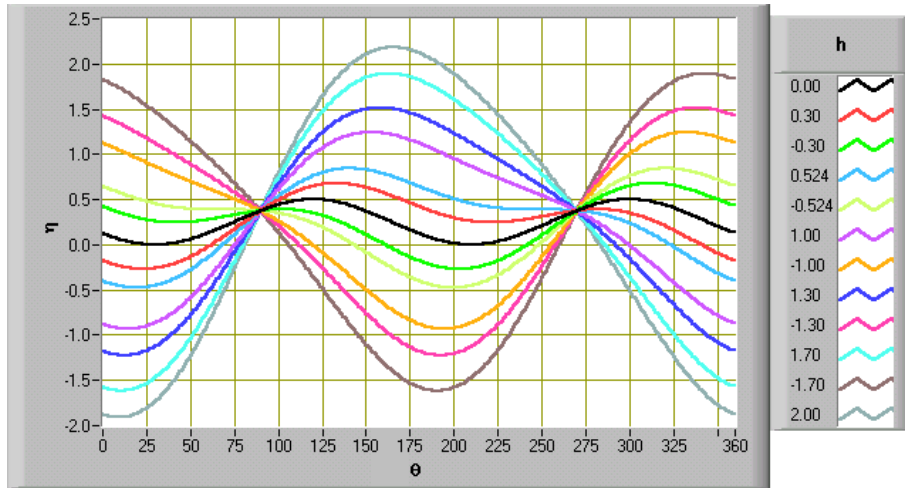
$$\eta = \frac{1}{2} \sin^2(\psi - \theta) - h \cos \theta \quad (1.12)$$

Al igual que en el caso anterior, la partícula se encuentra en una posición estable cuando su energía es mínima:

$$\frac{dE}{d\theta} = -2KV \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta) + \mu_0 m H \sin \theta = 0$$

$$H = \frac{2KV}{\mu_0 m} \frac{\sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta)}{\sin \theta} \quad (1.13)$$

$$h = \frac{\sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta)}{\sin \theta}$$



**Figura 1.4.** Energía reducida para distintos valores del campo aplicado sobre una partícula cuya dirección de fácil imanación forma un ángulo de  $30^\circ$  con él.

y de nuevo para comprobar si un punto es estable, inestable, o un punto de inflexión en el cual ocurre la rotación irreversible, debemos calcular la segunda derivada.

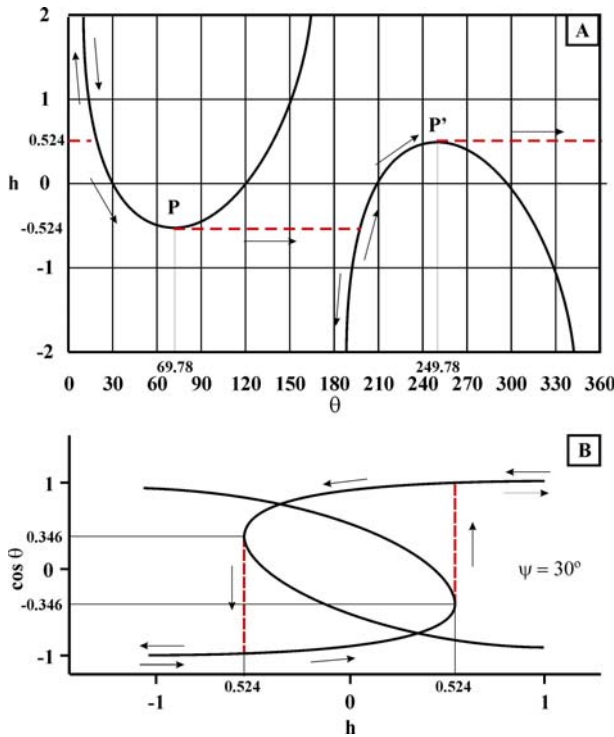
En este problema, el campo coercitivo de nuevo coincide con el campo crítico (tan sólo si tratamos de una partícula individual). En general, el valor de dicho campo crítico<sup>19</sup> se puede expresar como:

$$h_K(\psi) = \left[ (\sin \psi)^{\frac{2}{3}} + (\cos \psi)^{\frac{2}{3}} \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (1.14)$$

Resolvamos el problema para un ángulo concreto:  $\psi = 30^\circ$ . En este caso, los valores críticos cuando la imanación se encuentra en el primer cuadrante son:

- $h_k = -0.542$
- $\theta_k = 69.78^\circ$
- $\eta_k = 0.02$

La Figura 1.4 representa la energía de la partícula para distintos campos. Los puntos estables son los mínimos de dichas curvas. La Figura 1.5 A indica dónde se hace cero la derivada de la ecuación de la energía. P y P' son puntos de inflexión de (1.12). En ellos se produce la rotación irreversible y por tanto marcan los valores críticos. Entre P y P' siempre hay  $180^\circ$ . Los intervalos (0,P) y (180,P') son mínimos de la Figura 1.4. y señalan las posiciones estables de la partícula. Las líneas rojas indican la transición entre estados de imanación que se produce en el momento de la rotación irreversible. Por último, las flechas reflejan los estados por los que va pasando la partícula cuando se hace variar el campo aplicado. La Figura 1.5 B representa la dirección de imanación frente al campo reducido. Las líneas en rojo de nuevo indican las rotaciones irreversibles de la partícula y las flechas los estados por los que pasa.

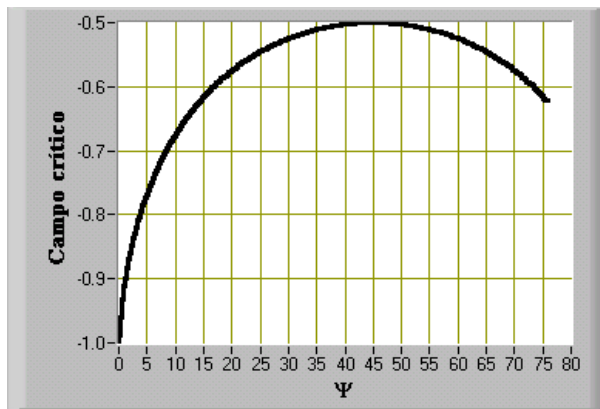


**Figura 1.5.** Evolución de los estados de equilibrio. A) Posiciones de equilibrio de una partícula monodominio cuya dirección de fácil imanación forma  $30^\circ$  con el campo. B) Los mismos resultados representando el coseno del ángulo que forman imanación y campo respecto al campo reducido.

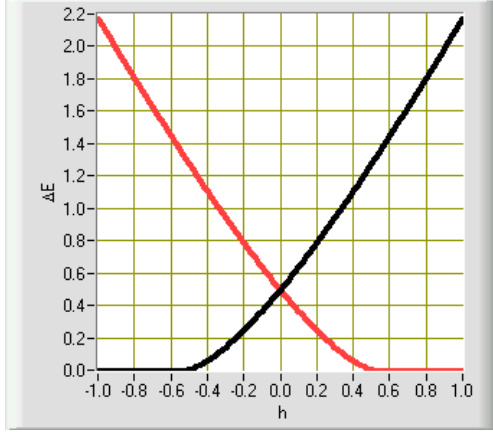
La Figura 1.6 representa el campo crítico necesario para producir la rotación (expresión 1.14) en función del ángulo entre la dirección de fácil imanación y la dirección del campo aplicado,  $\psi$ . La curva tiene un máximo en  $45^\circ$ , orientación para la cual es necesario tan sólo un campo  $h_k = -0.5$ .

Existen algunos ángulos donde el concepto de campo crítico deja de tener sentido debido a que no se produce rotación irreversible. Esto sucede cuando desaparecen las dos líneas rojas de la Figura 1.5 B que indican la rotación de la partícula. Este hecho es debido a que las dos ramas de la curva se cruzan antes de que se empiece a producir el retroceso en el  $\cos \theta$ . Esto sucede para todos los ángulos<sup>1</sup>  $\psi > 76.72^\circ$ .

Cuando el campo aplicado es menor que el campo crítico existen dos posiciones estables de la partícula. En el ejemplo anterior, caracterizado por  $\psi = 30^\circ$ , esto sucede cuando  $h \in (-0.524, 0.524)$  (Figura 1.4). La energía de la partícula y el ángulo en el cual está en equilibrio dependen del campo aplicado. Los ángulos críticos (P y P') son  $69.78^\circ$  y  $249.78^\circ$ , por lo que en este caso la imanación siempre se encuentra en el primer o tercer cuadrante. Para que se produzca una rotación irreversible se ha de vencer una barrera de energía ( $\Delta E$ ), o diferencia entre el valor de la energía que tiene la partícula y el valor que tendría cuando su imanación alcance el ángulo crítico. En este caso la barrera de energía se hace cero y se produce la rotación irreversible. Mientras que existen dos posiciones de equilibrio, existen dos barreras de energía con valores diferentes que llamaremos  $\Delta E_{12}$  y  $\Delta E_{21}$  y que



**Figura 1.6.** Campo crítico de la partícula en función del ángulo entre la dirección de fácil imanación y el sentido positivo del campo magnético.



**Figura 1.7.** Barreras de energía reducida para una partícula cuyo eje de fácil imanación forma  $30^\circ$  con la dirección del campo magnético. En negro barrera para saltar del primer al tercer cuadrante y en rojo para saltar del tercero al primero.

designan las barreras que se han de vencer para pasar de la posición 1 a la 2 y viceversa. La Figura 1.7 representa ambas barreras de energía, en negro para partículas cuya imanación está en el primer cuadrante, y en rojo para partícula con la imanación en el tercer cuadrante.

### 1.2.1.3. CONJUNTO DE PARTÍCULAS

Por último, supongamos un conjunto de partículas monodominio con un volumen  $V$  y sus direcciones de fácil imanación orientadas al azar. Cada una de ellas responde al campo como se ha descrito en el apartado anterior, pero el conjunto se comporta de forma diferente. La imanación del conjunto,  $M$ , es el momento por unidad de volumen y la imanación de saturación,  $M_s$ , la máxima imanación que puede alcanzar el conjunto de partículas. La remanencia  $M_r$ , es el valor de la imanación cuando el campo externo es cero, tras haber alcanzado el estado de saturación. El campo coercitivo  $H_c$  es el campo que hay que aplicar en el sentido opuesto, para hacer cero la imanación del conjunto cuando previamente se ha alcanzado la saturación. Por último, la susceptibilidad,  $\chi$ , es la relación entre la imanación y el campo aplicado, definiéndose de forma específica la susceptibilidad inicial,  $\chi_i$  como aquella que se obtiene a partir de un estado desimanado aplicando campos lo suficientemente bajos para hacer que dicha relación sea lineal.

La imanación del conjunto de partículas se calcula como un promedio de las imanaciones de todas las partículas:

$$\frac{M}{M_s} = \overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \cos \theta \sin \psi \, d\psi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \psi \, d\psi} \quad (1.15)$$

A partir de esta expresión se pueden obtener las siguientes magnitudes:

$$\bullet \quad h_c = 0.479 \quad (1.16)$$

$$\bullet \quad \chi_i = \frac{1}{3} \frac{\mu_0 M_s^2}{K} \quad (1.17)$$

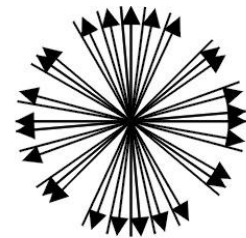
$$\bullet \quad M_r = \frac{1}{2} M_s \quad (1.18)$$



El modelo SW supuso un gran avance conceptual en el entendimiento del comportamiento del sistema de partículas magnéticas, pero para profundizar en éste es necesario estudiar el efecto de la agitación térmica.

### 1.2.2. COMPORTAMIENTO CON AGITACIÓN TÉRMICA

La energía aportada por la agitación térmica es  $k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Esta energía puede llegar a vencer la barrera de energía y producir rotaciones en las partículas. La limitación del modelo SW es que no considera este término, por lo que sólo es rigurosamente válido cuando  $T = 0$  K. L. Néel<sup>2</sup> demostró, al año siguiente de la publicación del modelo SW que la agitación térmica induce cambios aleatorios en la orientación del momento magnético de la partícula y propuso un modelo de relajación, el cual indica que, cuando existen dos posiciones de equilibrio, la probabilidad de transición de uno a otro es proporcional a  $e^{-\Delta E / k_B T}$ . W. F. Brown<sup>3</sup> completó esta aportación introduciendo la agitación térmica asociada a variaciones estocásticas alrededor de cada uno de los puntos de equilibrio.



Sin campo externo

#### 1.2.2.1. SUPERPARAMAGNETISMO

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta para que se puedan vencer las barreras de energía, la anisotropía deja de jugar un papel fundamental y las partículas se comportan como si ésta no existiera ( $K = 0$ ). En esta situación, el sistema físico formado por un conjunto de nanopartículas es comparable a un conjunto de átomos paramagnéticos, y por tanto puede describirse de forma semejante a ellos, tal y como veremos a continuación:

#### Teoría clásica del paramagnetismo

El paramagnetismo aparece en la materia cuando los átomos de ésta poseen un momento magnético no nulo. Cada átomo posee dicho momento debido al movimiento angular del electrón, así como a su espín. Su comportamiento en presencia de un campo externo fue descrito por vez primera en 1905 por P. Langevin<sup>20</sup>.

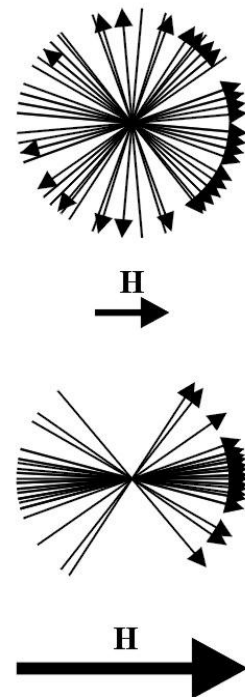


Figura 1.8. Distribución de momentos atómicos bajo distintos campos.

Supongamos que el momento total de cada átomo es  $m$ . Los distintos momentos magnéticos están orientados al azar y la suma total de todos ellos es cero. Si aplicamos un campo magnético, los momentos de cada átomo tienden a alinearse con él, pero la agitación térmica provoca el efecto contrario y tiende a desordenar el sistema.

Consideremos una unidad de volumen del material con  $n$  átomos y definamos una dirección de referencia sobre la que luego se aplicará el campo magnético. Supongamos además que todos los momentos pasan por el centro de una esfera de radio unidad, y llamemos  $\theta$  el ángulo respecto al diámetro sobre el que luego aplicaremos el campo. En ausencia de campo externo, el número de vectores que forman un ángulo comprendido entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  con la dirección de referencia será proporcional al diferencial de superficie  $dA = 2\pi \sin\theta d\theta$ .

Cuando se aplica un campo magnético  $H$ , la energía potencial de cada átomo es:

$$E_p = -\mu_0 mH \cos\theta. \quad (1.19)$$

En una población en equilibrio térmico, la probabilidad de encontrar una partícula con una energía  $E_p$  es proporcional a  $e^{-\frac{E_p}{k_B T}}$ , y por tanto el número de átomos cuyo momento magnético forma un ángulo entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  es:

$$dn = D e^{-\frac{E_p}{k_B T}} dA = 2\pi D e^{-\frac{\mu_0 mH \cos\theta}{k_B T}} \sin\theta d\theta \quad (1.20)$$

$D$  es una constante de proporcionalidad. Podremos hallar su valor sabiendo que:

$$\int_0^\pi dn = n \quad (1.21)$$

$$a = \frac{\mu_0 mH}{k_B T} \quad (1.22)$$

$$D = \frac{na}{2\pi} \frac{1}{e^a - e^{-a}}$$

El sistema es simétrico respecto al eje sobre el que se aplica el campo. Así pues, la suma de todos los momentos atómicos también se encontrará en esa dirección, presumiblemente en el sentido del campo aplicado para minimizar la energía. Es suficiente, por tanto, calcular la componente de cada momento atómico sobre la dirección del campo.

$$M = \int_0^\pi m \cos \theta \, dn = 2\pi D \int_0^\pi m \cos \theta \, \sin \theta \, e^{a \cos \theta} d\theta$$

$$M = nm \left( \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = nm \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (1.23)$$

La imanación de saturación es la máxima imanación posible, cuando todos los dipolos están alineados con el campo:  $M_s = nm$ .

La imanación de un material relaciona normalmente con la imanación de saturación. Esta relación es la función de Langevin,  $L(a)$ :

$$\frac{M}{M_s} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (1.24)$$

$L(a)$  tiende a 1 para grandes valores de  $a$ , y su pendiente es  $1/3$  cuando  $a$  alcanza valores cercanos a cero. Concretamente, por debajo de  $a = 0.5$ ,  $L(a) = a/3$  y es prácticamente una línea recta. Se pueden extraer, pues, dos conclusiones:

1. La saturación ocurre para valores muy grandes de  $a$ , es decir, para campos muy intensos o para temperaturas muy bajas.
2. Para pequeños valores de  $a$ , la imanación ofrece una relación lineal con el campo, y la teoría de Langevin conduce a

$$M = \frac{nma}{3} = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_B T} H \quad (1.25)$$

$$\chi = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_B T} \quad (1.26)$$

y la ley de Curie queda como:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_B T} \quad C = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_B} \quad (1.27)$$

El comportamiento paramagnético, en general se ha asociado a la linealidad. En realidad, en la mayor parte de los experimentos es así. Por ejemplo, valores típicos para  $a$  con campos de 10 kOe a temperatura ambiente son del orden de 0.0065. El valor de saturación del oxígeno gaseoso es de 497 emu/g. A temperatura ambiente y aplicando un campo de 10 kOe, su imanación es 10.8 emu/g. Estos dos datos dan idea de los campos necesarios para alcanzar la zona no lineal.

Esta es la teoría de Langevin del paramagnetismo que conduce a la ley de Curie. Pero se basa en la suposición de que los portadores del momento magnético (átomos o moléculas) no interactúan unos con otros y sólo responden a la influencia del campo aplicado y de la agitación térmica.

### Aplicación a nanopartículas

Sigamos con la suposición de la no interacción entre los dipolos magnéticos. Ahora también tenemos una disposición de ellos, pero con una diferencia: supongamos que cada partícula del material es un monodominio de un material ferro o ferrimagnético y por tanto imanado a saturación con su dirección orientada al azar. El valor del momento total de la partícula (diámetros alrededor de 10 nm) es del orden de 10 000  $\mu_B$  (magnetón de Bohr).

Recordemos que hasta un valor de  $a = 0.5$  la función de Langevin es lineal, a partir del cual comienza a tender a la saturación. En los materiales paramagnéticos se necesitan campos por encima de los 1000 kOe para apreciar una cierta separación del comportamiento lineal. En esta nueva situación se multiplica por 10.000 uno de los valores del parámetro,  $m$ , por lo que no son necesarios valores tan elevados del campo externo aplicado. De hecho se puede llegar al estado de saturación aplicando campos de pocos kOe.

Cuando se trata con partículas es usual referir tanto el parámetro de la función de Langevin como la susceptibilidad a la imanación de saturación en lugar de referirlo al momento de cada partícula, por lo que (1.22) y (1.26) se expresarán a partir de ahora como:

$$a = \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T} \quad (1.28)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3 k_B T} \quad (1.29)$$

Es necesario hacer una puntualización. La expresión (1.29) incorpora un término cuadrático para la imanación de saturación, que proviene del producto de dos términos: la imanación de saturación del material magnético en estado masivo ( $m = M_s V$ ) y la imanación de saturación del conjunto de nanopartículas ( $M/M_s' = L(a)$ ).  $M_s'$  es siempre menor que  $M_s$ . Si las partículas ocupan una fracción  $\rho$  del volumen total:  $M_s' = \rho M_s$ . La susceptibilidad de un conjunto de partículas de igual tamaño para campos pequeños, bajo la aproximación de Langevin es:

$$\chi = \frac{\mu_0 \rho M_s^2 V}{3 k_B T} \quad (1.30)$$

El término superparamagnetismo fue acuñado por C. P. Bean<sup>21</sup> para describir el comportamiento del conjunto de partículas por encima de una temperatura llamada temperatura de bloqueo,  $T_B$ . Cuando el conjunto de partículas se encuentra en la fase superparamagnética, la susceptibilidad inicial del conjunto de partículas debe mantener una relación lineal con  $1/T$ . Experimentalmente, el estado superparamagnético del conjunto de partículas se puede comprobar representando la imanación frente a  $H/T$ . A partir de (1.29) se deduce que, para un conjunto concreto, las curvas de imanación se deben superponer para cualquier temperatura para la que el sistema sea superparamagnético. La Figura 1.9, obtenida por C. P. Bean e I. S. Jacobs<sup>22</sup> muestra la superposición de las curvas de imanación de una misma muestra a 77 K y 200 K.

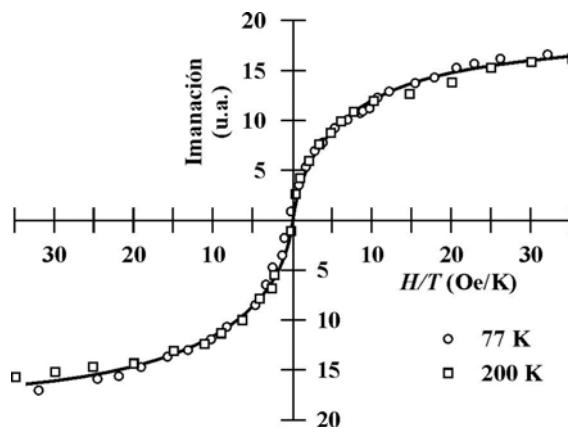


Figura 1.9. Imanación de un conjunto de partículas de Fe de 4.4 nm de diámetro (de Bean and Jacobs<sup>22</sup>).

#### 1.2.2.2. ESTUDIO EN EL RANGO COMPLETO DE TEMPERATURAS

Un estudio riguroso de un conjunto de nanopartículas magnéticas se antoja muy complejo debido al número de variables que actúan sobre el sistema, situación complicada por los diversos problemas que aportan los sistemas reales como son las distribuciones de tamaños de partículas, las interacciones entre éstas y con las matrices donde se alojan, desviaciones de las formas teóricas (generalmente esferas), etc.

Por ser el problema más general, el caso de la  $\chi_{AC}$  (respuesta del sistema ante campos alternos) es el caso al que más tiempo y trabajo se ha dedicado en cuanto a teoría. La introducción del tiempo de relajación fue llevada a cabo por Nèel<sup>2</sup> y revisado posteriormente por Brown<sup>3</sup> a partir de la teoría de procesos estocásticos y el movimiento browniano. El problema le condujo a utilizar una ecuación del tipo Fokker-Planck para describir la evolución de las densidades de probabilidad en las orientaciones de las partículas. Las ecuaciones de Langevin del problema (describen el comportamiento a partir de unas condiciones iniciales) son del tipo Gilbert. Bajo estas condiciones el momento magnético se puede describir mediante la llamada *ecuación estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert*. A partir de ella se pueden derivar tanto el tiempo de relajación como las susceptibilidades dinámicas.

Esta ecuación ha sido tomada como base para el desarrollo de distintas aproximaciones y modelos. Se han resuelto problemas parciales como el de un conjunto de partículas con sus ejes de fácil imanación paralelos en presencia de un campo dependiente del tiempo<sup>23</sup>, técnicas para obtener soluciones directas<sup>24</sup>, o aproximaciones más elaboradas<sup>25,26</sup> que incluyen el cálculo numérico de los autovalores de la ecuación. García-Palacios y Lázaro

realizaron un estudio exhaustivo de la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert y los métodos de cálculo numérico que llevan a su solución<sup>27</sup>.

Los trabajos anteriores incluyen necesariamente desarrollos matemáticos muy complejos. Nuevos trabajos han ido surgiendo con el fin de simplificar el tratamiento de este problema. Shliomis y Stepanov<sup>28</sup> elaboraron un modelo para ferrofluidos extensible al sistema de partículas cuando se congela el fluido. Este modelo posteriormente se mejoró mediante su aplicación exclusivamente al sistema de nanopartículas magnéticas<sup>29</sup>.

La profundización en la descripción de las soluciones exige forzosamente la especialización de las teorías para poder abordar problemas concretos. Cabe destacar en este apartado estudios sobre el tiempo de relajación<sup>30,31,32,33,34</sup> que han conducido a una interesante discusión científica, cálculos de campos coercitivos<sup>35</sup>, interacciones<sup>36,37,38</sup>, componentes reales e imaginarias de la susceptibilidad<sup>29</sup>, susceptibilidades iniciales<sup>19</sup>, transición de un estado de imanación a otro para partículas<sup>39</sup> y para conjuntos<sup>40</sup>, efectos superficiales<sup>41</sup>, temperaturas de bloqueo<sup>42</sup>, etc.

Con el doble objetivo de facilitar los conceptos que se presentarán a continuación y de profundizar en el estudio teórico en los próximos capítulos, se han desarrollado una serie de simulaciones del comportamiento del conjunto de nanopartículas, propuestas a partir de los siguientes supuestos:

a) La simulación va a tener en consideración tan sólo la agitación térmica asociada a las rotaciones de las partículas entre los dos estados estables de la imanación (modelo de los dos niveles de energía). Además se seguirá el modelo de relajación de Néel.

b) Una partícula, con su dirección de fácil imanación formando un ángulo  $\psi$  con la dirección positiva del campo magnético al cual está sometida, puede presentar una o dos posiciones estables según el campo aplicado sobrepase el campo crítico o no lo haga.

c) Cuando la partícula presenta dos posiciones de equilibrio, las probabilidades de ocupación de cada uno de estos niveles son  $P_1$  y  $P_2$ , debiéndose cumplir que:

$$P_1 + P_2 = 1 \quad (1.31)$$

La ecuación dinámica que rige estas probabilidades de ocupación es:

$$\frac{dP_1}{dt} = -W_{12}P_1 + W_{21}P_2 \quad (1.32)$$

$W_{12}$  y  $W_{21}$  son las probabilidades de transición de la posición 1 a la posición 2 y de 2 a 1 respectivamente, y viene dadas por:

$$\begin{aligned} W_{12} &= f_{12} e^{-\frac{\Delta E_{12}}{k_B T}} \approx \frac{1}{2\tau_0} e^{-\frac{\Delta E_{12}}{k_B T}} \\ W_{21} &= f_{21} e^{-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}} \approx \frac{1}{2\tau_0} e^{-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}} \end{aligned} \quad (1.33)^i$$

donde los factores  $f_{12}$  y  $f_{21}$  son aproximadamente iguales a  $f_0$ . Para la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adoptan un valor  $f_{12} \cong f_{21} \cong f_0 \cong 10^9 - 10^{11}$  Hz.

Las probabilidades de ocupación de los estados de energía de la partícula dependen de la historia previa. Así, si nos encontramos en un estado inicial en el que las probabilidades sean  $P_1(0)$  y  $P_2(0)$  y modificamos bruscamente el campo magnético,  $P_1$  y  $P_2$  variarán según la expresión (1.32). Si se integra esta expresión se obtienen las probabilidades de ocupación:

$$\begin{aligned} \int_{P_1(0)}^{P_1(t)} \frac{dP_1}{W_{21} - (W_{12} + W_{21})P_1} &= \int_0^t dt \\ P_1(t) &= \frac{W_{21}}{W_{21} + W_{12}} - \left[ \frac{W_{21}}{W_{21} + W_{12}} - P_1(0) \right] e^{-t(W_{21} + W_{12})} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Cuando  $t \rightarrow \infty$  se obtiene el valor estacionario en el cual  $P_1$  alcanza el valor que llamaremos de equilibrio:

$$P_{1,eq} = \frac{W_{21}}{W_{21} + W_{12}} \quad (1.35)$$

Cuando se supera el campo crítico en una u otra dirección, la partícula tiene una sola posición de equilibrio. Si  $h$  es positivo:  $P_{1,eq} = 1$  y  $P_{2,eq} = 0$ , mientras que si  $h$  es negativo:  $P_{1,eq} = 0$  y  $P_{2,eq} = 1$ , aunque la rapidez con que se alcancen estas ocupaciones dependerá de las probabilidades de transición. Siempre habrá una de ellas, dependiendo del signo del campo aplicado, en la cual la barrera de energía se haga cero y por tanto la frecuencia de transición sea  $f_0$ .

Como las partículas son monodominio, el módulo del momento magnético de cada partícula es igual a la imanación de saturación del material por el volumen de cada partícula. De este momento tan sólo nos interesa la componente paralela al campo aplicado, puesto que la suma de las componentes perpendiculares se hará cero si el número de partículas es suficientemente grande y están orientadas de forma aleatoria. En general la imanación del conjunto de partículas es:

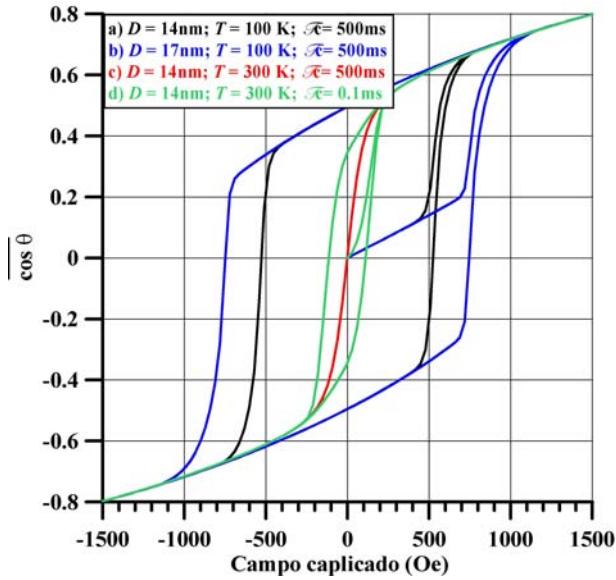
---

<sup>i</sup> Ver expresiones (1.39) y (1.40)

$$M = M_s \overline{\cos \theta} \quad (1.36)$$

Supongamos un campo reducido  $h$  y una orientación  $\psi$ . La partícula puede presentar dos orientaciones  $\theta_1(\psi, h)$  y  $\theta_2(\psi, h)$ , caracterizadas por las probabilidades de ocupación  $P_1(\psi, h)$  y  $P_2(\psi, h)$ :

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} P_1(\psi, h) \cos \theta_1(\psi, h) 2\pi \sin \psi d\psi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} P_2(\psi, h) \cos \theta_2(\psi, h) 2\pi \sin \psi d\psi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \psi d\psi} \quad (1.37)$$



**Figura 1.10.** Curvas de imanación de un conjunto de partículas con sus direcciones de fácil imanación obtenidas bajo distintas condiciones.

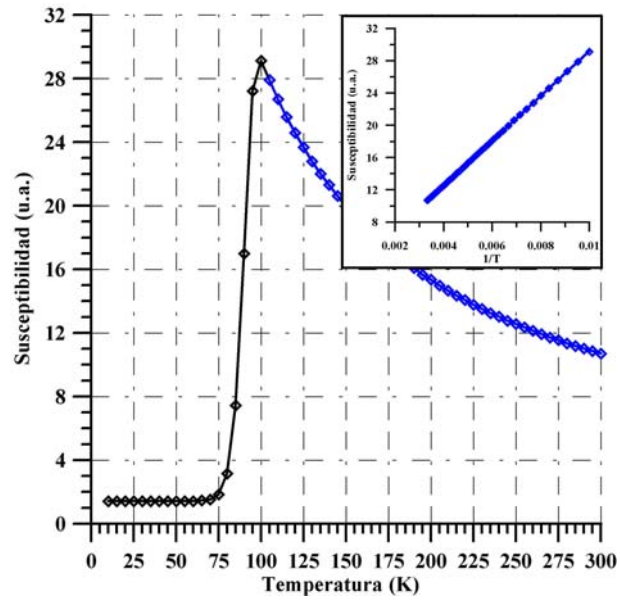
El proceso de cálculo que se ha desarrollado consiste en establecer unas condiciones iniciales en las cuales la muestra está completamente desimánada bajo campo cero ( $P_1(0) = P_2(0) = 0.5$  para cualquier orientación). Se modifica el campo y se calcula el  $\overline{\cos \theta}$  para un tiempo  $\mathcal{T}$ , tras el cual se vuelve a variar el campo y así sucesivamente. El campo toma valores entre 0 y un valor máximo,  $h_{\text{máx}}$ , para después descender hasta  $-h_{\text{máx}}$ , y finalmente volver a  $h_{\text{máx}}$ . De esta forma se realiza un ciclo completo del que se pueden extraer los siguientes datos:

- Coercitividad.
- Remanencia.
- Susceptibilidad inicial.
- Susceptibilidad en cualquier punto de la curva.

La Figura 1.10 muestra distintas curvas de imanación de un conjunto de partículas obtenidas mediante cálculo computacional con distintas condiciones.  $D$  es el diámetro utilizado en cada simulación,  $T$  es la temperatura y  $\mathcal{T}$  es el tiempo que se tarda en cambiar el campo. En un compromiso entre precisión en la medida y velocidad de cálculo, se han tomado 50 valores entre campo cero y valor máximo del campo. Así pues, para realizar un ciclo completo se han calculado 200 puntos. Por tanto esta gráfica representa ciclos que se tardan en completar 100 s, excepto el caso d), que se completa en 0.2 s.



Utilizando esta simulación se ha calculado la susceptibilidad inicial de un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro en función de la temperatura (Figura 1.11), con el fin de comprobar su relación con la inversa de la temperatura en la fase superparamagnética, tal y como propone la ley de Langevin. Para realizarla se han utilizado los valores  $K = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  y  $f_0 = 10^9 \text{ Hz}$ . En la curva recuadrada se ofrece la misma susceptibilidad frente a  $1/T$ .



**Figura 1.11.** Susceptibilidad inicial de ciclos de imanación realizados mediante una simulación computacional para un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro

En los siguientes apartados se va a exponer de forma escueta el marco teórico en su concepción actual, a partir de los trabajos previos que ofrece la literatura. Para facilitar la exposición, se va a separar el estudio en cuatro secciones relacionadas con el tiempo de relajación, la coercitividad, la remanencia y la susceptibilidad de los conjuntos de partículas.

### 1.2.3. TIEMPO DE RELAJACIÓN

La relajación magnética es una propiedad de todos los materiales asociada al desorden en los momentos magnéticos que conforman la materia, producido principalmente por la agitación térmica. El tiempo de relajación indica el tiempo que tarda una material en alcanzar el equilibrio una vez se le ha sacado de él. Este tiempo presenta un rango de valores muy extenso y variable según el tipo de material del que se trate. Puede oscilar desde picosegundos (diamagnéticos y paramagnéticos) hasta millones de años (ferromagnéticos). El conjunto de partículas monodominio es un ejemplo de un sistema magnético donde el tiempo de relajación muestra grandes variaciones según las condiciones externas.

En general, y como primera aproximación podremos decir que la imanación remanente de un conjunto de partículas se puede expresar como:

$$M_r = M_{r,0} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.38)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación y expresa el tiempo que la remanencia tarda en alcanzar un valor  $1/e$  del valor inicial.

### 1.2.3.1. TIEMPO DE RELAJACIÓN EN SISTEMAS SIN INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS

El concepto de tiempo de relajación magnética en partículas monodominio fue introducido por Nèel<sup>2</sup> en 1949, quien supuso que la relajación se debía a rotaciones en los momentos magnéticos de las partículas. Para realizar esas rotaciones la partícula debía vencer una barrera de energía producida por la anisotropía de la materia ( $E_B = KV$ ). Él definió el tiempo de relajación como:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (1.39)$$

Este modelo sigue vigente actualmente, especialmente cuando no existe interacción entre partículas. También puede expresarse como:

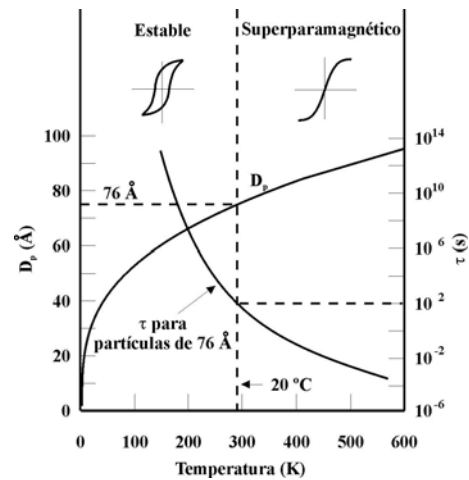
$$\frac{1}{\tau} = 2f_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}} \quad (1.40)$$

$f_0$  es una constante llamada factor de frecuencia. Su valor es característico de cada material. Para partículas de gamma ferrita oscila entre  $10^9 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Comparando (1.39) y (1.40) se puede comprobar que  $f_0^{-1} = 2\tau_0$ .

La dependencia exponencial del tiempo de relajación con el volumen de las partículas y la temperatura es muy importante, lo que produce grandes variaciones de  $\tau$  para pequeñas modificaciones de los parámetros de los que depende. Por ejemplo, a temperatura ambiente, para partículas esféricas de cobalto:

- $D_p = 6.8 \text{ nm}$ ;  $\tau = 0.1 \text{ s}$
- $D_p = 9.0 \text{ nm}$ ;  $\tau = 3.2 \cdot 10^9 \text{ s} = 100 \text{ años}$ .

Ambos conjuntos de partículas se comportan físicamente igual aunque se desimanan a distintas velocidades. El resultado práctico es que en una medida DC de la imanación, los ciclos realizados al primer conjunto de partículas, al desimanarse rápidamente no presentarían ni histéresis ni remanencia, mientras que en el segundo conjunto sí. El comportamiento del primer grupo es el que hemos llamado superparamagnético, mientras que el segundo grupo es el llamado estado colectivo que, para temperaturas bajas, en este trabajo, se ha asociado al modelo SW. No existe un valor físico concreto para el cual exista un cambio de un estado a otro, pero tradicionalmente, para



**Figura 1.12.** Dependencia de  $\tau$  con la temperatura para partículas esféricas de cobalto de 7.6 nm de diámetro y del diámetro crítico también con la temperatura (De Cullity B.D<sup>43</sup>).

medidas DC se ha utilizado el criterio de decir que un conjunto de partículas es superparamagnético cuando  $\tau < 100$  s.

La Figura 1.12<sup>43</sup> resume el comportamiento de un conjunto de partículas de Co de 7.6 nm de diámetro. El tiempo de relajación es el expresado por (1.39). El diámetro crítico es aquel en el que se alcanza la fase superparamagnética para una temperatura dada.

### 1.2.3.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MEDIDA

El método de medida con el que se halla el tiempo de relajación es importante a la hora de calcularlo. De hecho, con diferentes métodos se obtienen diferentes tiempos. Cada técnica experimental tiene asociado unos tiempos característicos que se denominan tiempos de medida,  $\mathcal{T}$ . Para medir  $\chi_{DC}$  el tiempo de medida generalmente es  $\mathcal{T} > 10$  s. El método de  $\chi_{AC}$  se suele utilizar para conseguir tiempos de medida entre 10 y  $10^{-4}$  s. Realizar estas medidas a altas frecuencias ( $\mathcal{T}$  entre  $10^{-5}$  y  $10^{-8}$  s) entraña más dificultades técnicas y es preferible recurrir a espectroscopia Mössbauer. Por último, se puede llegar a conseguir tiempos de  $\mathcal{T} = 10^{-9}$  s mediante resonancia ferromagnética y  $\mathcal{T} = 10^{-8} - 10^{-12}$  s mediante difracción de neutrones.

Evidentemente el estado observado con distintos métodos es muy diferente. Así, un conjunto de partículas con  $\tau = 0.1$  s será superparamagnético si se observa mediante técnicas DC. Pero si se analiza mediante técnicas AC para frecuencias de  $10^{-3}$  s, los ciclos de histéresis presentarán remanencia y coercitividad debido a que las partículas no han tenido tiempo de relajarse. En general:

- Si  $\tau \ll \mathcal{T}$  lo que se observa es el estado final o valor de equilibrio del material. En esta situación, el conjunto se comporta como un material paramagnético y se puede considerar que la relajación es prácticamente instantánea.
- Si  $\tau \gg \mathcal{T}$  entonces se pueden observar las propiedades cuasiestáticas del conjunto de partículas.

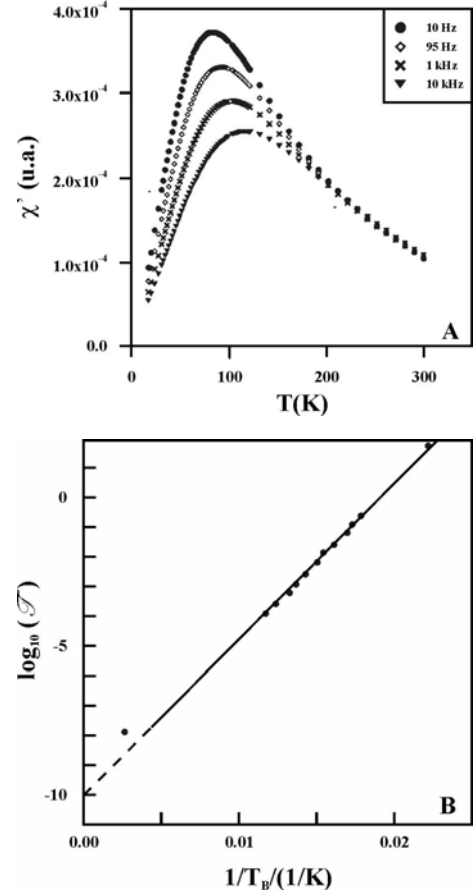
Especialmente interesante es el caso de las medidas de  $\chi_{AC}$ , cuando estas se hacen en función de la temperatura. Para aquellas temperaturas en las que  $T > T_B$  el material es superparamagnético lo que implica que la relajación sucede en un tiempo menor que un período de oscilación del campo. Por el contrario, si  $T < T_B$ , el período de oscilación es menor que el tiempo necesario para conseguir la relajación de las partículas. El punto de encuentro es la temperatura de bloqueo: cuando  $T = T_B$  el tiempo de relajación y el período de oscilación son iguales. El campo magnético oscila con un tiempo característico igual a la inversa de la frecuencia,  $1/\nu$ , y es el que hemos llamado tiempo de medida,  $\mathcal{T}$ , que coincide con el tiempo de relajación,  $\tau$ , cuando  $T = T_B$ . Por tanto, las medidas de  $\chi'_{AC}$  nos dan una estimación directa del tiempo de relajación del conjunto de partículas. A partir de (1.39) es posible estimar la magnitud de  $\tau_0$ , relacionando el tiempo de medida ( $\mathcal{T} = \tau$ ) con  $T_B$ .

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{KV}{k_B} \frac{1}{T_B} \quad (1.41)$$

$$\log_{10}\tau = \log_{10}\tau_0 + \frac{1}{2.3} \frac{KV}{k_B} \frac{1}{T_B}$$

La Figura 1.13<sup>44</sup> ofrece las medidas realizadas con dos muestras formadas por partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 7.1 nm de diámetro medio. En las curvas de la Figura 1.13 A se pueden obtener las diferentes temperaturas de bloqueo (máximos de las curvas de susceptibilidad) para distintos tiempos de medida. La Figura 1.13 B, obtenida para una muestra diferente representa la expresión (1.41), a partir de la cual, extrapolando  $1/T_B$  cuando tiende a cero, es posible conocer  $\tau_0$ .

Las simulaciones computacionales que se van a desarrollar en este estudio se basan en la realización de ciclos de imanación mediante pequeños incrementos en el campo magnético. Se ha utilizado para el cálculo del estado de imanación las expresiones (1.34) y (1.37). El tiempo empleado en la realización de un ciclo completo es lo que hemos definido como tiempo de medida,  $\mathcal{T}$ . Asimismo, se ha nombrado  $\mathcal{T}_c$  al tiempo entre dos incrementos de campo magnético. A esta magnitud le llamaremos tiempo de medida computacional. Si para realizar un ciclo se han utilizado  $N$  puntos,  $\mathcal{T} = N \mathcal{T}_c$  y la frecuencia del ciclo es  $\nu = 1/\mathcal{T}$ .



**Figura 1.13.** A: Parte real de la susceptibilidad de un conjunto de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 7.1 nm de diámetro medio medida a diversas frecuencias. B: Relación entre tiempo de medida y temperatura de bloqueo para otro conjunto de partículas también de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 7.1 nm de diámetro medio (De Dormann et al<sup>44</sup>).

#### 1.2.4. COERCITIVIDAD

Un conjunto de partículas magnéticas monodominio presenta comportamientos diferentes en función de parámetros como la temperatura, la geometría y el volumen de las partículas, y el tiempo de medida del experimento. Por otra parte, también se ve afectado por otros factores como son la concentración, la distancia media entre partículas o el tipo de matriz utilizado como soporte. La coercitividad es un reflejo del papel que desempeñan dichos factores en este tipo de sistemas.

No obstante, un estudio completo del conjunto de partículas puede llegar a ser muy complejo. El caso más sencillo se produce cuando las partículas están aisladas y no existe interacción entre ellas.

Partiremos de un conjunto de partículas de igual tamaño con simetría uniaxial, con su dirección de fácil imanación distribuida de forma aleatoria y sin interacción entre los momentos magnéticos de las distintas partículas. En esta disposición los únicos factores que afectan al comportamiento de las partículas son su diámetro y la temperatura a la que se encuentran.

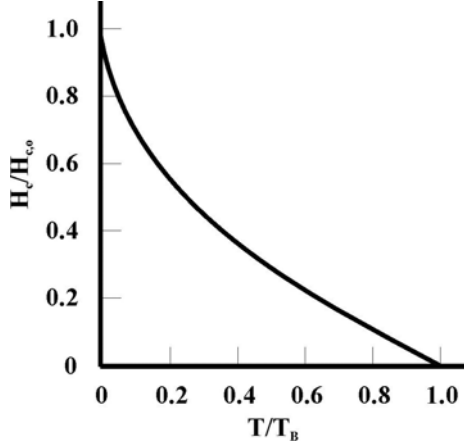
El momento magnético de la partícula en ausencia de campo magnético presenta dos posiciones de equilibrio, asociadas a los dos sentidos de la dirección de fácil imanación de la partícula. Para pasar de una a otra ha de vencer una barrera de energía de valor  $E_B = KV$ .

Supongamos que el conjunto de partículas se imana a saturación en una dirección. Posteriormente, al hacerse cero el campo externo, todas ellas vuelven a su dirección de fácil imanación en el sentido más cercano al del campo aplicado para saturar. Esto hace que el conjunto quede imanado. Esta imanación se denomina imanación remanente o remanencia. Para una temperatura dada, en función del tamaño de las partículas pueden presentarse dos situaciones:

- Cuando la agitación térmica es suficiente para vencer la barrera de energía de las partículas ( $k_B T > KV$ ), éstas oscilan libremente entre sus dos posiciones de equilibrio y la remanencia se hace cero, por lo que el material se desimana.
- Si la agitación térmica no es suficiente para vencer la barrera de energía ( $k_B T < KV$ ), entonces, para desimantar el material es necesario suministrar más energía a las partículas aplicando un campo magnético en la dirección opuesta al inicial. El campo necesario para que desaparezca la remanencia se denomina campo coercitivo. En esta situación, el conjunto de partículas se comporta según el modelo de imanación por rotaciones (SW).

Estas dos afirmaciones representan los dos casos extremos de un comportamiento que varía de forma continua. Así, el modelo SW es aplicable tan sólo para  $T = 0$  K. Por otra parte, el hecho de encontrar campo coercitivo en un conjunto de nanopartículas dependerá del tiempo de medida característico del experimento.

La principal consecuencia que se deduce de lo expuesto anteriormente es que el campo coercitivo de un material superparamagnético es cero.



**Figura 1.14.** Coercitividad del sistema de partículas en función de la temperatura (De Cullity B.D.<sup>43</sup>).

Para el conjunto de partículas existirá una temperatura por debajo de la cual el material presenta un campo coercitivo y por encima de ella este campo se hace cero. Dicha temperatura es la temperatura de bloqueo,  $T_B$ .

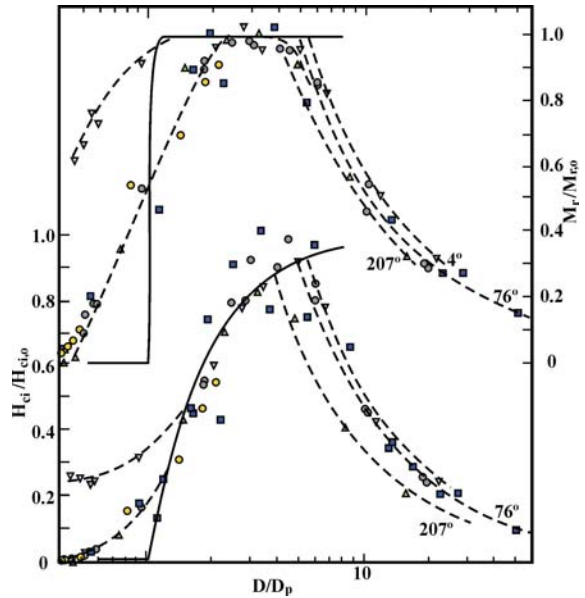
Esta transición no es brusca. Cuando  $T$  aumenta para acercarse a  $T_B$  el campo coercitivo disminuye progresivamente hasta llegar a cero. Una primera aproximación viene expresada por<sup>43</sup>:

$$\frac{H_c}{H_{c,0}} = 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.42)$$

donde  $H_c$  es el campo coercitivo y  $H_{c,0}$  es el campo coercitivo a 0 K. Dicha curva está representada en la Figura 1.14.

El volumen de la partícula desempeña un papel fundamental en el cálculo de todas las magnitudes relacionadas con las partículas monodominio. Un mayor volumen implica mayor energía de las partículas y por tanto una barrera de potencial mayor que vencer. Es lógico esperar que un mayor volumen en las partículas implique una mayor coercitividad del conjunto, siempre a partir del volumen crítico para que dicho conjunto deje de ser superparamagnético. Si consideramos las partículas aproximadamente esféricas, (1.42) se puede expresar como:

$$\frac{H_c}{H_{c,0}} = 1 - \left( \frac{D_p}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.43)$$

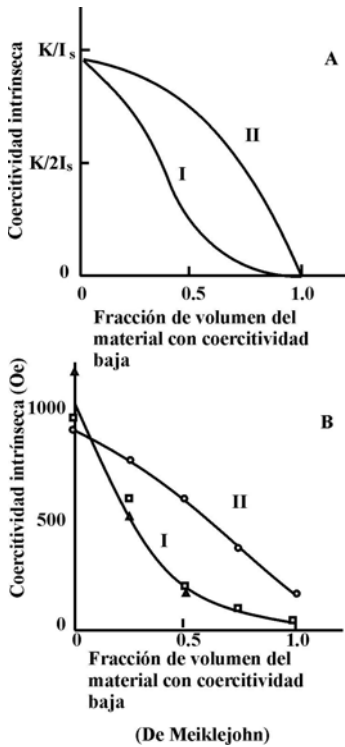


**Figura 1.15.** Remanencia y coercitividad de un conjunto de partículas en función del diámetro (De Kneller y Luborsky<sup>45</sup>).

siendo  $D_p$  es el diámetro crítico o diámetro para el cual, a una temperatura dada, la partícula pasa a la fase superparamagnética. La expresión (1.43) sólo tiene sentido cuando  $D > D_p$ .

Kneller y Luborsky<sup>45</sup> en 1963 estudiaron este comportamiento en dos conjuntos, uno formado por partículas de hierro y otro por partículas de aleación de hierro (40%) y cobalto (60%). Los resultados aparecen en la Figura 1.15, que se refiere a partículas de Fe. Las gráficas inferiores representan las medidas referidas al campo coercitivo en función del diámetro de partícula para tres temperaturas diferentes. La línea continua es el cálculo

teórico basado en la expresión (1.43), y como cabe esperar, dicho campo coercitivo es cero hasta el final de la fase superparamagnética. Las curvas superiores representan la remanencia del conjunto de partículas.



**Figura 1.16.** Coercitividad de mezclas. I: Partículas monodominio superparamagnéticas y no superparamagnéticas. II: Partículas monodominios y multidominios. A) Cálculos teóricos a partir de (1.44). B) Resultados experimentales de Meiklejohn. Círculos y cuadrados son partículas de Fe. Triángulos son mezclas de Co y Fe. (De Bean<sup>21</sup>).

Los cálculos anteriores se hicieron para un conjunto de partículas con un único diámetro. La Figura 1.15 muestra una desviación del comportamiento esperado por debajo de  $D_0$  debido a que un sistema real contiene una distribución de tamaños de partículas.

Una primera aproximación a este problema lo realizó Bean<sup>21,46</sup> basándose en medidas hechas anteriormente por Weil<sup>47,48</sup> y Meiklejohn<sup>49</sup>. Propone un sistema en el cual hay un grupo de partículas por encima del diámetro crítico y otro grupo por debajo. La imanación del sistema sería:

$$M(H) = \frac{\sum_{n=1}^N M_n(H) f_n}{\sum_{n=1}^N f_n} \quad (1.44)$$

donde  $f_n$  es la fracción (en volumen) del componente  $n$ . En la Figura 1.16, el citado autor utiliza esta expresión para calcular la coercitividad teórica en dos sistemas de partículas y las compara con los resultados obtenidos experimentalmente por Meiklejohn.

Un estudio más profundo del problema lo realizan García Otero et al<sup>35</sup>. Consideran que el modelo de SW no trata la agitación térmica y es por tanto válido tan sólo para  $T = 0K$ . A cualquier temperatura distinta de ésta, el sistema de partículas alcanza el equilibrio tras un tiempo llamado tiempo de relajación. Durante este tiempo existe coercitividad y remanencia. Para simplificar los cálculos utilizan el modelo de relajación de Néel y llegan a la conclusión de que para un conjunto de partículas idénticas que no interaccionan entre sí, con anisotropía

magnetocristalina y direcciones de fácil imanación orientadas al azar, el campo coercitivo varía de la forma:

$$h_c = 0.479 - 0.81 t^{3/4} \quad t = \frac{T}{2T_B} \quad (1.45)$$

donde  $t$  es la temperatura reducida. En el capítulo se hará una revisión mas detallada de esta expresión a partir de los resultados obtenidos en las simulaciones computacionales.

### 1.2.5. REMANENCIA

La imanación remanente o remanencia ( $M_r$ ) es el estado de imanación que presenta un sistema físico en ausencia de campo magnético tras imanarse a saturación. Un conjunto de partículas monodominio, en función de los diversos parámetros del sistema también puede presentar remanencia. La existencia de la remanencia va asociada a la del campo coercitivo y tendrán remanencia aquellos sistemas que presenten campo coercitivo. Así pues, los factores de los que depende esta propiedad son la temperatura, el tiempo de medida y el volumen y geometría de las partículas. Al igual que en el caso anterior, la remanencia puede ser influida por la concentración, la distancia media entre partículas o el tipo de matriz utilizado como soporte.

De nuevo, el primer tratamiento serio de la remanencia de un conjunto de partículas monodominio viene dado por el modelo SW, y por tanto, tan sólo es aplicable para  $T = 0$  K. Como este modelo no contempla agitación térmica, al disminuir el campo externo desde la saturación hasta cero ninguna partícula sufre una rotación y todos los momentos magnéticos se encuentran en la dirección de fácil imanación en el sentido más cercano al del campo previamente aplicado. Bajo estas condiciones,  $\theta = \psi$  para cada partícula y la imanación del material es:

$$M_r = M_s \overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} 2\pi \cos \psi \sin \psi d\psi}{\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \psi d\psi} \quad (1.46)$$

$$M_r = \frac{1}{2} M_s$$

No obstante, la agitación térmica puede modificar este valor, como viene reflejado en la Figura 1.15, obtenida por Kneller y Luborsky<sup>45</sup>. En ese estudio se relaciona de forma teórica y de forma experimental la remanencia y el diámetro de las partículas. A partir de las expresiones (1.38) y (1.39) se puede obtener la dependencia de la imanación remanente con el volumen de la partícula, la cual queda determinada a través de una doble exponencial que



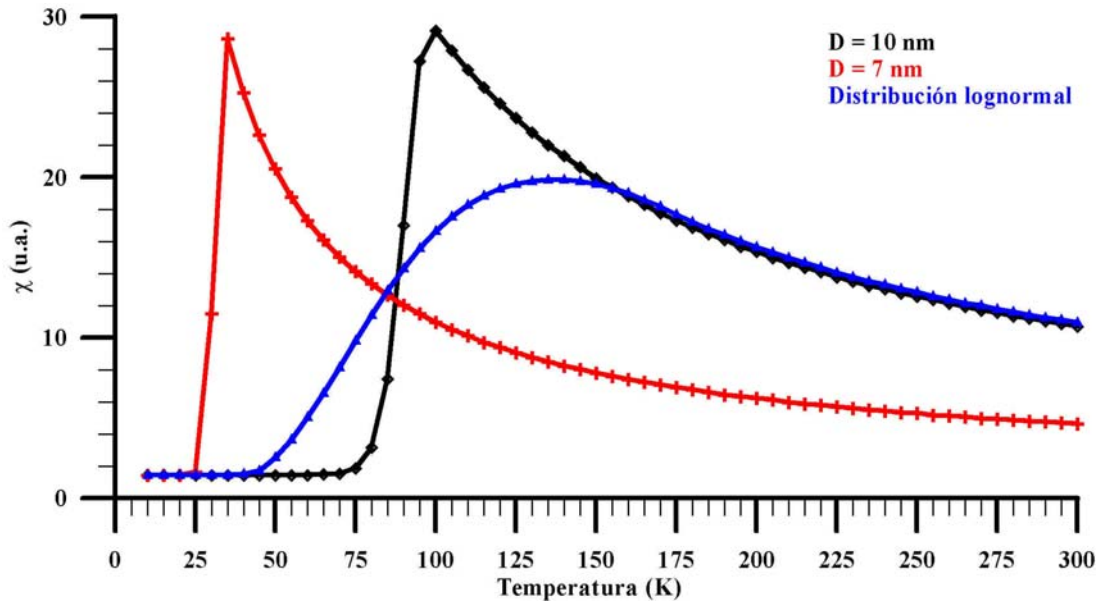
marca una transición muy brusca de un estado donde existe remanencia y es siempre la mitad de la imanación de saturación a otro estado donde no existe remanencia (fase superparamagnética). No obstante, las medidas experimentales realizadas sobre sistemas físicos concretos vuelven a separarse de las predicciones teóricas debido a la existencia de distribuciones de tamaños de partículas, lo que suaviza notablemente las curvas que marcan la transición al estado superparamagnético y que pueden contemplarse en la Figura 1.15.

### 1.2.6. SUSCEPTIBILIDAD

La susceptibilidad expresa la respuesta de la imanación ante un campo externo, y presenta comportamientos diferentes según las condiciones propias del sistema de partículas y del experimento a que se someten. Se puede estudiar atendiendo a distintos criterios:

- **Campo magnético:** el conjunto de partículas se puede someter a un campo magnético continuo ( $\chi_{DC}$  o sencillamente  $\chi$ ) o alterno ( $\chi_{AC}$ ). También es de interés la susceptibilidad transversal que es la respuesta del conjunto de partículas a un pequeño campo magnético alterno en presencia de un campo continuo de magnitud mucho mayor y perpendicular al alterno.
- **Magnitud del campo e historia previa:** a fin de conseguir medidas reproducibles, se suele medir la **susceptibilidad inicial**, que es aquella que consiste en someter el conjunto de partículas a un pequeño campo magnético, de forma que la imanación sea lineal respecto al campo, y todo ello partiendo de un sistema desimanado. En el caso de que el material se encuentre en estado superparamagnético, también se pueden realizar aproximaciones teóricas al comportamiento general ante cualquier campo magnético.
- **Temperatura, volumen y tiempo de medida:** estas magnitudes serán las que determinen si el sistema se encuentra en fase superparamagnética o no, y por tanto la respuesta general y los modelos aplicables.
- **Tipo de experimento:** las medidas en temperatura exigen un enfriamiento del sistema de partículas. Este enfriamiento se puede realizar de dos formas:
  1. *Zero Field Cooling* (ZFC): consiste en enfriar una muestra desimanada sin aplicar campo. Una vez enfriada, se procede a medir la susceptibilidad según aumenta la temperatura.
  2. *Field Cooling* (FC): se aplica un campo magnético a la muestra y se enfría manteniendo dicho campo. Una vez hecho esto se procede a realizar las medidas de susceptibilidad.

El comportamiento general de la susceptibilidad inicial de un conjunto de partículas en un experimento ZFC se describe en la Figura 1.17. Ésta se ha obtenido mediante una simulación en la que se han utilizado los mismos parámetros que los utilizados para realizar la Figura 1.11. En ella se representan un conjunto de partículas con diámetros de 7 y 10 nm respectivamente y una distribución lognormal<sup>ii</sup> de tamaños de partícula con un diámetro medio de 10 nm y una dispersión de diámetros  $\sigma = 0.12$ .



**Figura 1.17.** Susceptibilidad inicial de tres conjuntos de partículas. Los rombos negros corresponden a partículas de 10 nm de diámetro. Los triángulos rojos son partículas de 7 nm de diámetro. Los cuadrados azules representan una distribución de tamaños de partícula lognormal con diámetro principal 10 nm y dispersión  $\sigma = 0.12$ . Los datos se han calculado utilizando un tiempo de medida de 500 ms.

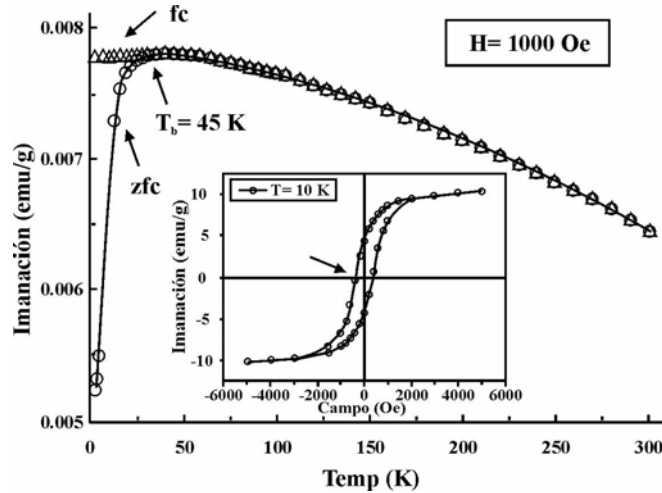
Las tres gráficas pasan por un máximo de susceptibilidad que corresponde a la temperatura de bloqueo. Para temperaturas mayores, los conjuntos de partículas se encuentran en la fase superparamagnética y la susceptibilidad se define mediante la función de Langevin (expresión (1.29)). En todas las gráficas aparece asimismo un cierto rango de temperaturas (muy bajas) donde el valor la susceptibilidad inicial permanece constante e inferior a la del resto de temperaturas. La razón de este valor tan pequeño es que para temperaturas bajas la agitación térmica no aporta energía suficiente para vencer las barreras de energía. La otra forma de sobrepasarlas es aplicando campos magnéticos, pero cuando estos son pequeños, lo único que se consigue son pequeñas desviaciones de la posición de equilibrio y no rotaciones irreversibles. Al no aparecer la agitación térmica como elemento inductor de estas rotaciones, el modelo SW es perfectamente aplicable en esta región y la susceptibilidad inicial viene definida por la expresión (1.17).

<sup>ii</sup> Distribución lognormal:  $f(D)dD = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}} dD$  donde  $D$  es el diámetro de las partículas,  $\mu = \ln D_{medio}$  y  $\sigma$  es la desviación estándar de  $\ln D$ .

### Medidas FC y ZFC de la susceptibilidad inicial

El apartado anterior hace referencia a dos estados concretos del sistema de partículas (superparamagnetismo y modelo SW). Un estudio completo del sistema físico exige la descripción de la transición entre ambos estados. En esta situación el modo de medir puede ser determinante a la hora de obtener resultados. La Figura 1.17 simula las medidas según el método *Zero field cooling* ya que se procede a calcular la susceptibilidad a partir de un estado desimanado. El comportamiento del conjunto de partículas según los dos tipos de medidas se refleja en la Figura 1.18<sup>50</sup>, y se puede encontrar descrito<sup>19</sup> en la literatura.

En general, cuando se realizan medidas experimentales con campos pequeños se pueden obtener resultados diferentes según la temperatura y el modo en que se mida. A continuación (Figura 1.19) se exponen de forma breve las distintas posibilidades de medida haciendo referencia a los dos modos, ZFC y FC:

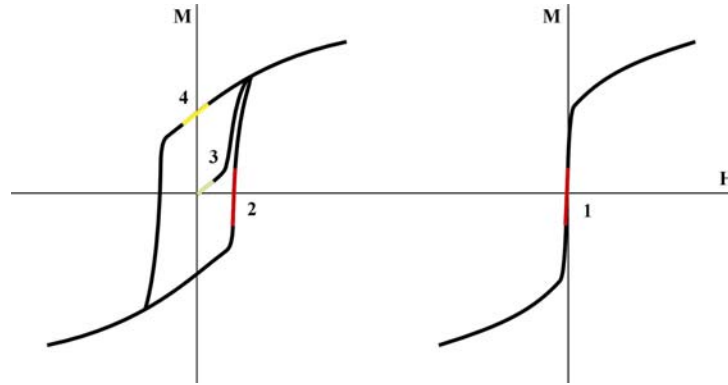


**Figura 1.18.** Procesos de imanación FC y ZFC de un conjunto de partículas de hierro, con un núcleo y un recubrimiento de oro: (de O'Connor et al<sup>50</sup>).

- $T > T_B$ . En ambos casos las curvas ZFC y FC son iguales y la susceptibilidad inicial viene dada por la pendiente 1 (Figura 1.19) y descrita por la teoría del superparamagnetismo y la función de Langevin.
- $T < T_B$ . Rango de temperaturas donde es aplicable el modelo SW.
  - a) Procesos ZFC. El material parte del estado desimanado y la susceptibilidad viene representada por la pendiente 3 (Figura 1.19) y determinada por la expresión (1.17).
  - b) Procesos FC. El material realiza un ciclo en el cual no existe la rama central de la curva. Se pueden obtener dos medidas en este caso. Si tras descender la temperatura con el material saturado se realizan ciclos completando la saturación en ambos sentidos la máxima susceptibilidad del material en el entorno de la imanación cero viene representada por la pendiente 2. Por otra parte, si se realizan pequeños ciclos de campo magnético, la curva de imanación es una recta en el punto 4.

- $T < T_B$ : Rango de temperaturas donde no es aplicable el modelo SW.

Este estudio, más complejo teóricamente que los casos anteriores, se abordará en profundidad en el siguiente.



**Figura 1.19.** Posibilidades de medición de la susceptibilidad inicial de un conjunto de partículas bajo diversas condiciones.

### 1.3. EFECTOS MAGNETOÓPTICOS. EFECTO FARADAY

La magnetoóptica es la rama de la Física que estudia el efecto del campo magnético sobre los procesos de transmisión, reflexión y absorción de la luz en un medio material. Los fenómenos magnetoópticos se producen por la influencia de los campos magnéticos sobre la materia en los procesos de absorción y emisión de luz. Los podemos clasificar en efectos magnetoópticos por reflexión y por transmisión:

- **Efectos magnetoópticos por transmisión.** En este apartado se pueden considerar dos casos: a) cuando la dirección de propagación de la luz y la dirección de aplicación del campo magnético son paralelas y b) cuando son perpendiculares.
  - a) Cuando un haz de luz linealmente polarizado incide sobre un medio y se aplica un campo magnético paralelo a él, se produce una rotación del plano de polarización ( $\theta_F$ ) llamada rotación de Faraday, producida por una diferencia entre la parte real del índice de refracción de luz circularmente polarizada dextrógira y la parte real del índice de refracción de luz circularmente polarizada levógira. Dicha diferencia es inducida por el campo magnético y constituye el llamado **Efecto Faraday** o birrefringencia circular magnética. Por otra parte el haz de luz sufre una eliptización ( $\psi_F$ ), llamada eliptización de Faraday o dicroísmo circular magnético, producida por una diferencia entre la parte imaginaria del índice de refracción (coeficiente de absorción) de luz circularmente polarizada dextrógira y levógira, inducida por el campo magnético (Figura 1.20).

- b) Cuando la dirección de propagación de la luz es perpendicular al campo magnético aplicado, puede aparecer birrefringencia lineal magnética ( $\theta_L$ ), también llamada Efecto Voigt en gases y efecto Cotton-Mouton en líquidos, asociada a una diferencia en la parte real del índice de refracción de las componentes paralela y perpendicular al campo magnético del haz incidente. De nuevo esta diferencia la induce el campo magnético y produce un desfase entre las componentes del campo que convierte luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. También existe un dicroísmo lineal magnético ( $\psi_L$ ) o diferencia en la parte imaginaria del índice de refracción de las componentes paralela y perpendicular al campo magnético del haz incidente, inducida por el campo magnético (Figura 1.20).

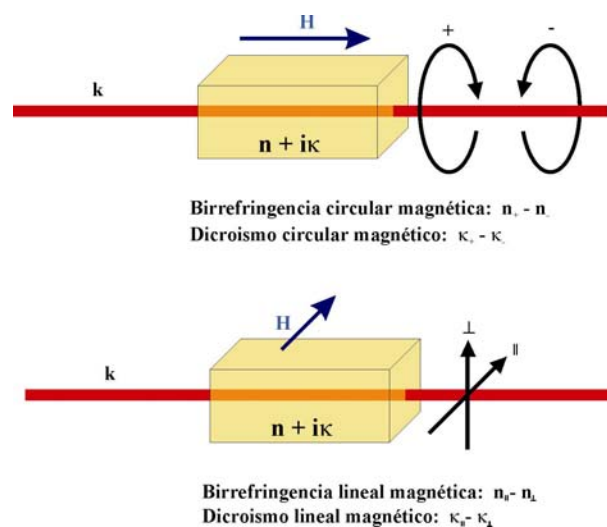


Figura 1. 20. Efectos magnetoópticos por transmisión.

- **Efectos magnetoópticos por reflexión.** También se conocen por la denominación genérica de efectos Kerr y tienen lugar cuando la luz se refleja sobre un medio magnético imanado. La interacción de la luz con la materia imanada hace variar el estado de polarización del haz incidente. Esta variación depende de la geometría del problema y da lugar a tres tipos de efecto Kerr (Figura 1.21):
  - Efecto Kerr polar:** la imanación del medio es perpendicular a la superficie en la que se refleja el haz de luz.
  - Efecto Kerr longitudinal:** la imanación es paralela a la superficie en la que se refleja el haz de luz y está contenida en el plano de incidencia.
  - Efecto Kerr transversal:** la imanación es paralela a la superficie en la que se refleja el haz de luz y es perpendicular al plano de incidencia.

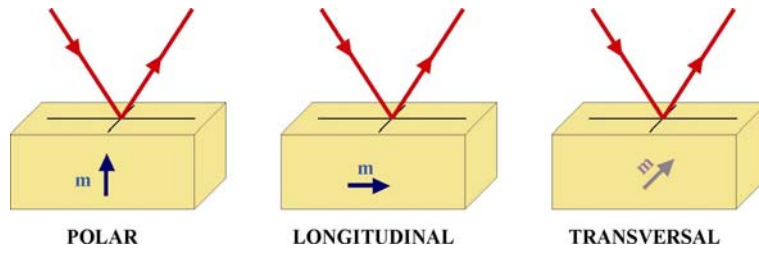


Figura 1. 21. Efectos Magnetoópticos por reflexión

El efecto Faraday (Figura 1.22) es el más común de todos los efectos magneto-ópticos y es la herramienta que se va a utilizar en este trabajo para acometer el estudio magnético de los conjuntos de nanopartículas. Por ello se le va a dedicar especial atención. Consiste en el giro de la dirección de polarización de un haz de luz linealmente polarizado al pasar por un medio cuando sobre éste se aplica un campo magnético paralelo a la dirección de propagación del haz.

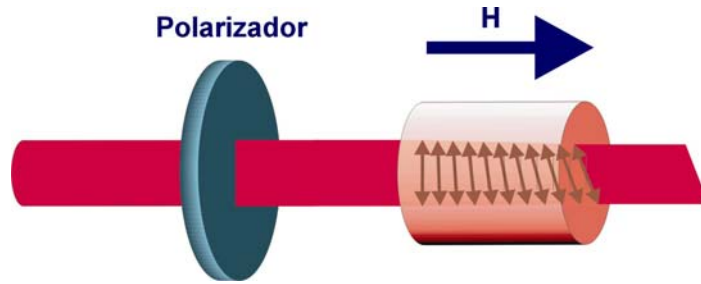


Figura 1.22. Rotación de un haz de luz linealmente polarizado. Efecto Faraday.

### 1.3.1. DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA DEL EFECTO FARADAY<sup>51</sup>

La interacción de un haz de luz con un medio material por el que se propaga viene caracterizada por su respuesta ante los campos eléctrico y magnético del haz luminoso. Esta respuesta se describe utilizando los tensores permitividad eléctrica o tensor dieléctrico y permeabilidad magnética. A frecuencias ópticas la permeabilidad magnética vale 1, dado que los dipolos magnéticos no son capaces de seguir la variación del campo magnético de la onda incidente. Así pues caracterizaremos un medio mediante su tensor dieléctrico, el cual, referido a sus ejes principales, se expresa como:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (1.47)$$

Cuando se aplica un campo magnético  $H$ , (1.47) se convierte en:

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

el cual, en virtud a las condiciones de simetría se transforma en:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon; \quad \epsilon_{zz} = \epsilon_e$$

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & -i\epsilon''_{xy} & 0 \\ i\epsilon''_{yx} & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_e \end{pmatrix} \quad (1.49)$$

Consideremos ahora que sobre la muestra en cuestión incide un haz plano según la dirección del eje  $z$  del material ( $\vec{s} = (0,0,1)$ ). Al penetrar en la materia se deben verificar tanto las ecuaciones de Maxwell como la relación entre los vectores desplazamiento eléctrico y campo eléctrico:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= n^2 \epsilon_o [\vec{E} - \vec{s}(\vec{s} \cdot \vec{E})] & \vec{D} &= \bar{\epsilon} \vec{E} \\ \vec{s} &= (0,0,1) \\ (\vec{s} \cdot \vec{E}) &= E_z \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$\begin{aligned} D_x &= n^2 \epsilon_o E_x & D_x &= \epsilon E_x - i\epsilon''_{xy} E_y \\ D_y &= n^2 \epsilon_o E_y & D_y &= i\epsilon''_{xy} E_x + \epsilon E_y \\ D_z &= 0 & D_z &= \epsilon_e E_z \end{aligned}$$

Para que se cumplan los dos grupos de ecuaciones se ha de satisfacer que:

$$\begin{aligned} E_x (\epsilon - n^2 \epsilon_o) + E_y (-i\epsilon''_{xy}) &= 0 \\ E_x (i\epsilon''_{xy}) + E_y (\epsilon - n^2 \epsilon_o) &= 0 \end{aligned} \quad (1.51)$$

y para que este sistema tenga solución el determinante del sistema debe ser cero:

$$\begin{vmatrix} (\epsilon - n^2 \epsilon_o) & (-i\epsilon''_{xy}) \\ (i\epsilon''_{xy}) & (\epsilon - n^2 \epsilon_o) \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon^2 - 2n^2\varepsilon_o\varepsilon + n^4\varepsilon_o^2 - \varepsilon_{xy}''^2 = 0 \quad (1.52)$$

Si en esta ecuación se divide todo por  $\varepsilon_o^2$ , las permitividades serán relativas:

$$\varepsilon^2 - 2n^2\varepsilon + n^4 - \varepsilon_{xy}''^2 = 0 \quad (1.53)$$

Ésta es la ecuación de Fresnel, que debe cumplirse en todo medio en el que se propague una onda electromagnética. Al despejar el índice de refracción de (1.53) se obtiene:

$$n^2 = \varepsilon \pm \varepsilon_{xy}'' \quad (1.54)$$

El término  $\varepsilon_{xy}''$  depende del campo magnético aplicado y se puede aproximar mediante una serie de potencias. La perturbación de primer orden será aquella en la que sólo tenemos en cuenta la primera potencia:

$$\varepsilon_{xy}'' = \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{xyk}'' H_k \quad (1.55)$$

$$\vec{H} = (0, 0, H)$$

$$\varepsilon_{xy}'' = \varepsilon_{xyz}'' \cdot H$$

Al introducir esta aproximación en el valor del índice de refracción (suponiendo que las perturbaciones producidas por el campo magnético son mucho más pequeñas que los términos de la diagonal principal), se llega a:

$$n_{\pm} = (\varepsilon \pm \varepsilon_{xyz}'' H)^{1/2} \approx \sqrt{\varepsilon} \pm \frac{\varepsilon_{xyz}'' H}{2\sqrt{\varepsilon}} \quad (1.56)$$

Vemos, pues, que al aplicar un campo magnético en la dirección de propagación de un haz luminoso, para el índice de refracción del material, se toman dos valores posibles, en los cuales la desviación respecto del valor sin perturbar es proporcional al campo aplicado. Si se introducen estas dos soluciones de la ecuación de Fresnel en las condiciones que debían cumplir desplazamiento y campo eléctrico se obtiene:

$$\boxed{\mathbf{n}_+}$$

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} n_+^2 \varepsilon_o E_{x+} \\ n_+^2 \varepsilon_o E_{y+} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} \varepsilon E_{x+} - i\varepsilon_{xy}'' E_{y+} \\ i\varepsilon_{xy}'' E_{x+} + \varepsilon E_{y+} \\ \varepsilon_e E_{z+} \end{pmatrix}$$



$$(\varepsilon + \varepsilon''_{xy})E_{x+} = \varepsilon E_{x+} - i\varepsilon''_{xy}E_{y+}$$

$$E_{y+} = i E_{x+} \quad E_{z+} = 0 \quad (1.57)$$

Esta solución corresponde a un haz de luz circularmente polarizado girando en el sentido de las agujas del reloj (dextrógiro).

**n-**

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} n_-^2 \varepsilon_o E_{x-} \\ n_-^2 \varepsilon_o E_{y-} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{D} = \begin{pmatrix} \varepsilon E_{x-} - i\varepsilon''_{xy} E_{y-} \\ i\varepsilon''_{xy} E_{x-} + \varepsilon E_{y-} \\ \varepsilon_e E_{z-} \end{pmatrix}$$

$$(\varepsilon - \varepsilon''_{xy})E_{x-} = \varepsilon E_{x-} - i\varepsilon''_{xy}E_{y-}$$

$$E_{y-} = -i E_{x-} \quad E_{z-} = 0 \quad (1.58)$$

Esta otra solución es la de un haz de luz circularmente polarizado girando en el sentido contrario a las agujas del reloj (levógiro).

La conclusión que se extrae de este desarrollo es que cuando un haz de luz linealmente polarizado atraviesa un medio, sobre el que se aplica un campo magnético en la dirección de propagación del haz, éste se descompone en dos haces circularmente polarizados, uno dextrógiro y otro levógiro, cada uno de los cuales se propaga con un índice de refracción distinto:  $n_+$  y  $n_-$  respectivamente.

Supongamos ahora que los dos haces circularmente polarizados tienen la misma amplitud, la cual llamaremos  $A$ . Ambos haces atraviesan una distancia  $L$  a través del material y, a la salida, las distintas componentes son:

$$\begin{aligned} E_{x+} &= A e^{i\omega \left( t - \frac{n_+}{c} L \right)} \\ E_{y+} &= i A e^{i\omega \left( t - \frac{n_+}{c} L \right)} = A e^{i \left( \frac{\pi}{2} + \omega \left( t - \frac{n_+}{c} L \right) \right)} \\ E_{x-} &= A e^{i\omega \left( t - \frac{n_-}{c} L \right)} \\ E_{y-} &= -i A e^{i\omega \left( t - \frac{n_-}{c} L \right)} = A e^{i \left( -\frac{\pi}{2} + \omega \left( t - \frac{n_-}{c} L \right) \right)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x+} + E_{x-} = 2Ae^{i\omega\left(t - \frac{n_+ + n_-}{2c}L\right)} \cos\left(\frac{\omega}{c} \frac{n_+ - n_-}{2}L\right) \\ E_y &= E_{y+} + E_{y-} = 2Ae^{i\omega\left(t - \frac{n_+ + n_-}{2c}L\right)} \sin\left(\frac{\omega}{c} \frac{n_+ - n_-}{2}L\right) \end{aligned} \quad (1.59)$$

Supongamos que en el origen la luz estuviera linealmente polarizada en el eje X, es decir  $A = E_{ox}$ . Tras recorrer una distancia  $L$ , las componentes que aparecen son:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{ox} \cos \theta \\ E_y &= E_{ox} \sin \theta \end{aligned}$$

Estas ecuaciones corresponden a las componentes sobre los ejes X e Y de un haz de luz linealmente polarizado cuya dirección de polarización forma un ángulo  $\theta$  con el eje X.

Por tanto, al atravesar el material, el haz de luz ha sufrido una rotación en su dirección de polarización:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\omega}{c} \frac{n_+ - n_-}{2} L \\ \theta &= \frac{\omega}{c} \frac{\mathcal{E}_{xyz}''}{2\sqrt{\mathcal{E}}} H L \end{aligned} \quad (1.60)$$

$$\sqrt{\mathcal{E}} = n \quad V = \frac{\omega}{c} \frac{\mathcal{E}_{xyz}''}{2n}$$

Esta rotación es la llamada **Rotación de Faraday** que se expresa como:

$$\theta = V H L$$

(1.61)

### 1.3.2. DESCRIPCIÓN CUÁNTICA DEL EFECTO FARADAY

Los fenómenos microscópicos en los que se fundamentan los efectos magnetoópticos están basados en la estructura electrónica de la materia. Especialmente importante son las reglas de selección para las transiciones inducidas por la luz. Los fotones polarizados circularmente a derecha o a izquierda excitan transiciones en las cuales, para que se conserve el momento angular debe haber una variación  $\Delta m = \pm 1$ . Los elementos del tensor dieléctrico que no pertenecen a la diagonal, y son los responsables del efecto Faraday, están definidos por las diferencias entre las transiciones debidas a fotones circularmente polarizados a derechas y fotones polarizados a izquierdas, las cuales inducen fuerzas asociadas a los osciladores electrónicos y son diferentes, lo que provoca una diferencia en los índices de refracción. Estas diferencias no existen en materiales no magnéticos cuando no hay campos externos aplicados, pero aparecen en presencia de un campo externo cuando se produce el desdoblamiento Zeeman de niveles energéticos. En materiales magnéticos, la imanación puede producir el desdoblamiento Zeeman (y por tanto el desdoblamiento de índices) sin necesidad de campo externo.

### 1.3.3. EFECTO FARADAY EN LOS DISTINTOS MATERIALES

Hemos indicado que la rotación de la polarización del haz de luz que se transmite por un medio se debe al campo magnético que actúa sobre él. El efecto Faraday se produce debido a la interacción de la luz con los niveles de energía de los distintos electrones, y el campo presente en dichos niveles es la suma del campo externo más la imanación de la materia. Por tanto, la rotación de Faraday va a depender de forma lineal de la inducción magnética. No todos los materiales se comportan de igual forma ante un campo externo. Así pues, la rotación de Faraday presentará distintas respuestas ante los campos aplicados según el tipo de material utilizado. Veamos algunos de estos grupos.

#### 1.3.3.1. MATERIALES DIAMAGNÉTICOS Y PARAMAGNÉTICOS

Este tipo de materiales se caracteriza por presentar una relación lineal entre la imanación y el campo magnético aplicado. Por tanto se puede expresar la rotación de Faraday tanto en función de  $B$  como en función de  $H$ . Cuando un haz de luz polarizado recorre una distancia  $L$  a través de un material al cual se aplica un campo magnético  $H$  en dirección paralela a la dirección de propagación del haz, sufre una rotación en su dirección de polarización definida por (1.61). Así pues, la rotación del plano de polarización depende del campo aplicado, del espesor del material que atraviesa el haz de luz y de una constante característica de cada material,  $V$ , llamada constante de Verdet. Es usual, no obstante, utilizar la inducción magnética,  $B$ , en lugar de  $H$ . En tales casos entenderemos que dicha inducción es la que habría si no existiera el material rotador (igual en valor a  $H$  o  $\mu_0 H$  según se utilice el sistema cgs o el Sistema Internacional). En el Sistema Internacional  $V$  se expresa en  $\text{rad/T}\cdot\text{m}$ , y en el sistema cegesimal se utiliza  $\text{°/G}\cdot\text{cm}$ . En la literatura aparecen estas dos unidades junto con una tercera:  $\text{mn/G}\cdot\text{cm}$ . En la tabla 1.1 aparecen las constantes de Verdet de algunos rotadores de Faraday diamagnéticos y paramagnéticos.

Denominación y composición	$\lambda$ nm	Constante de Verdet		
		Rd/T·m	%/G·cm	mn/G·cm
Cuarzo	546	4.84	0.00028	0.0166
	810	2.47	0.00014	0.00848
BK7	435.8	11	0.00063	0.0378
	633	4	0.00023	0.014
	810	2.15	0.00012	0.00739
Sílice SiO <sub>2</sub>	633	3.7	0.00021	0.013
	810	2.6	0.00015	0.0089
F-2	810	6.13	0.00035	0.021
SF-2	810	6.68	0.00038	0.023
SF-5	810	7.24	0.00041	0.0248
SF-6	633	17.5	0.001	0.06
	810	11.06	0.00063	0.038
SF-7	633	17.75	0.001	0.061
SF-57	435.8	53.16	0.0031	0.183
	633	20.1	0.00115	0.069
	810	12.81	0.00073	0.044
SF-58	810	14.8	0.00085	0.0509
SF-59	435.8	70	0.0031	0.183
	633	28.5	0.00163	0.098
	810	16.5	0.00095	0.0567
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	850	54.3	0.0031	0.19
ZnSe	476.5	435.8	0.025	1.498
	633	118	0.00676	0.41
Vidrio dopado con Tb, FR5	460	-154.8	-0.0089	-0.532
	633	-71	-0.0041	-0.242
Granate de Tb y Ga, TGG	633	-134.1	-0.0077	-0.461
	830	-75.1	-0.0043	-0.258
	1060	-39.6	-0.0023	-0.136
Granate de aluminio, Tb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , TbAlG	500	-337	-0.019	-1.16
	633	-180	-0.0103	-0.62
CMT, Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te (x=0.45)	605	-4600	-0.26	-15.8
	633	-1970	-0.11	-6.77

**Tabla 1.1.** Valores de la constante de Verdet para distintas  $\lambda$  de algunos rotadores de Faraday diamagnéticos ( $V > 0$ ) y paramagnéticos ( $V < 0$ ).

La constante de Verdet depende de la longitud de onda del haz incidente y de la temperatura y nos indica la respuesta magnetoóptica por transmisión característica de un material. No obstante, en muchos casos, especialmente para materiales absorbentes, es necesario recurrir a la figura de mérito del material. Se define el factor de mérito como  $V/\alpha$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción característico del material, definido por la ley de Beer-Lambert:  $I=I_0 \cdot e^{-\alpha L}$ . Esta ley indica la intensidad de luz transmitida ( $I$ ) por un material de espesor  $L$  cuando sobre él incide una intensidad conocida ( $I_0$ ).

Como ejemplo podremos citar materiales como el BK7 (diamagnético), que para una  $\lambda = 435.8$  nm presenta un coeficiente de absorción de  $0.0032 \text{ cm}^{-1}$  y una figura de mérito de  $0.197 \text{ }^\circ/\text{G}$ . Mas eficiente como rotador es el FR5 (paramagnético), que para  $\lambda = 633$  nm tiene un coeficiente de absorción de  $0.0019 \text{ cm}^{-1}$  y una figura de mérito de  $2.16 \text{ }^\circ/\text{G}$ .

### 1.3.3.2. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS Y FERRIMAGNÉTICOS

Como se ha expuesto anteriormente, el efecto Faraday está producido por perturbaciones magnéticas en la estructura atómica de la material. Estas perturbaciones son especialmente intensas en este grupo de materiales. De hecho, la rotación de Faraday, para ellos se puede expresar de forma general como:

$$\theta = AM + CH \quad (1.62)$$

$M$  y  $H$  son respectivamente la imanación y el campo aplicado y  $A$  y  $C$  son dos constantes.  $A$  es, generalmente, varios órdenes de magnitud mayor que  $C$ , por lo que es posible considerar tan sólo el primer término de (1.62).

En los materiales ferro y ferrimagnéticos, el estado de imanación depende de la historia previa. Así pues es difícil establecer una constante característica de cada material. Tan sólo lo podremos hacer cuando se haya alcanzado la saturación. En este caso, el dato que se tabula es el ángulo rotado en saturación ( $\theta_s$ ) por unidad de espesor,  $L$ , del material, también llamada **rotación específica**:

$$\theta_{esp} = \theta_s/L \quad (1.63)$$

La magnitud de la rotación de Faraday va asociada a la imanación de saturación del material. En esta situación se utiliza la constante de Kundt,  $\mathcal{K}$ , que relaciona la rotación específica con la imanación de saturación,  $M_s$ ,

$$\theta_{esp} = \mathcal{K} M_s \quad (1.64)$$

También en estos materiales se define el factor de mérito como  $2 \theta_{esp} / \alpha$ . En este grupo el factor de mérito es mucho más importante debido a la baja transparencia de los compuestos que lo forman. En la tabla 1.2 se muestran las rotaciones específicas así como las figuras de mérito de algunos compuestos. Cabe destacar que a pesar de ser mucho menos transparentes que los diamagnéticos y paramagnéticos, sus figuras de mérito son mucho más elevadas, debido a la gran contribución a la rotación del primer término de (1.62):

Denominación y composición	$\lambda$ nm	$\alpha$ cm <sup>-1</sup>	$\theta_{\text{esp}}$ °/cm	$2\theta_{\text{esp}}/\alpha$ °
Granate de ytrio, YIG Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	820	100	900	18
	1200	0.069	240	6960
Granate de Bi, BIG	~820	~75	-6400	~171
$\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> policristalino (sputtering) <sup>52</sup>	500	3·10 <sup>4</sup>	-5000	-0.33
	800	7·10 <sup>3</sup>	-900	-0.26
Compuesto $\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>iii</sup>	810	~60	~-88	~-3

Tabla 1.2. Propiedades magnetoópticas de algunos materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

### 1.3.3.3. CONJUNTOS DE NANOPARTÍCULAS

Al igual que para el resto de materiales, en los compuestos de nanopartículas, la rotación de Faraday es proporcional al campo magnético total sobre cada electrón, y por tanto proporcional a la inducción magnética del material. Las curvas de rotación de Faraday frente al campo externo aplicado serán similares a las de  $B$  frente a  $H$ . En este sentido, dichas gráficas podrán presentar coercitividad y remanencia según las condiciones ambientales del experimento, tal como se describió en el apartado 1.2.

Las expresiones (1.61) y (1.64) son en realidad reflejo del mismo principio físico que es la proporcionalidad entre el ángulo girado y la inducción magnética. Ambas buscan, para los materiales en los que se utilizan, las regiones en las cuales existe una relación lineal entre la rotación y el campo externo aplicado.

El conjunto de nanopartículas tiene sus propias peculiaridades. La principal la encontramos cuando el material es superparamagnético y consiste en el hecho de que, a diferencia de los paramagnéticos, no son necesarios grandes campos para lograr que  $B$  deje de ser lineal con  $H$ . Mientras exista esa linealidad se puede utilizar la constante de Verdet para describir el material. Por otra parte, cuando el conjunto de nanopartículas no es superparamagnético, vuelve a cobrar importancia la historia previa de la imanación. La rotación de Faraday se puede expresar mediante (1.62) y es necesario recurrir de nuevo a la saturación para encontrar las constantes propias del material y éste se puede caracterizar mediante la constante de Kundt. Si se intenta estudiar la respuesta ante cualquier campo externo, es tal vez más sencillo utilizar las magnitudes magnéticas que describen el sistema físico. De esta forma definiremos la **susceptibilidad magnetoóptica** como la rotación que sufre el haz de luz cuando atraviesa un material de espesor  $L$  sometido a un campo magnético  $H$ .

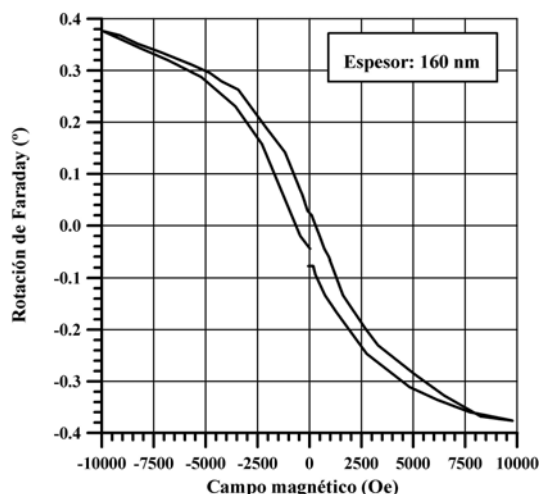
$$\chi_{MO} = \frac{\theta_F}{H L} \quad (1.65)$$

<sup>iii</sup> Los datos se han calculado a partir de un compuesto con una concentración 18% molar Fe/Si (Tabla 4.1).

### 1.3.4. ROTACIÓN DE FARADAY EN $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se pueden encontrar numerosos trabajos que particularizan las teorías relativas al efecto Faraday en distintos nanocompuestos. Si nos centramos en los materiales que se tratan en este trabajo podremos citar estudios relativos a rotación de Faraday en semiconductores con estructura cúbica<sup>53</sup>, discusiones sobre espectros magnetoópticos de ferritas del tipo espinela<sup>54</sup>, cálculo de tensores dieléctricos en compuestos que contengan partículas magnéticas<sup>55</sup>, teorías sobre las propiedades magnetoópticas de pequeñas partículas<sup>56,57</sup> o particularizaciones de la rotación de Faraday en materiales granulares<sup>58</sup>.

El hecho de ser un efecto por transmisión presenta un severo inconveniente a la hora de caracterizar materiales absorbentes como es el caso del óxido de hierro. Cuando se intenta estudiar el estado masivo con el objeto de comparar sus propiedades con las del compuesto, nos encontramos que tan sólo es posible medir efecto Faraday en láminas delgadas. Existen trabajos previos que han realizado dichos estudios<sup>52,59,60</sup>. Una comparación de ellos ofrece resultados muy dispares (entre  $10^3$  y  $4 \cdot 10^4$  %/cm) atendiendo tanto al sustrato utilizado como a la técnica de preparación de la lámina. Se ha realizado un ciclo de histéresis a una lámina de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 160 nm de espesor fabricada mediante deposición de plasma<sup>iv</sup>. El resultado se muestra en la Figura 1.23. El ciclo no está saturado a 10 kOe y presenta una rotación específica de  $2.3 \cdot 10^4$  %/cm.

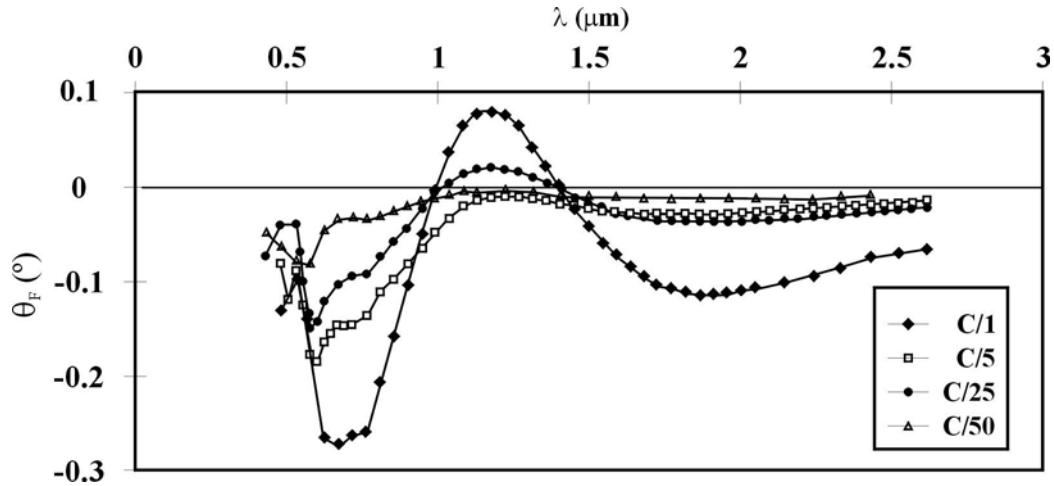


**Figura 1.23.** Ciclo de histéresis de una lámina de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 160 nm de espesor obtenido mediante rotación de Faraday

Los compuestos con materiales absorbentes en matrices transparentes permiten espesores mayores. En 1992 Ziolo et al.<sup>15</sup> presentaron por primera vez un compuesto magnético suficientemente transparente para poder trabajar en transmisión, formado a partir de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una matriz polimérica. A partir de este momento varios grupos realizan estudios mediante efecto Faraday de compuestos magnéticos transparentes y más concretamente con nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material rotador, comparando los resultados con los del material masivo<sup>61</sup>, estudiando resultados para diferentes concentraciones y longitudes de onda<sup>62</sup> (Figura 1.24), variando la temperatura y comparando los resultados tras un envejecimiento de 4 años de las muestras<sup>63</sup> o realizando ciclos de

<sup>iv</sup> La lámina ha sido fabricada en el Instituto de Materiales de Sevilla (IMS del CSIC-USE) por el Dr. F. Yubero.

histéresis en compuestos con altas concentraciones de partículas<sup>64</sup>. Todos los resultados aportados en estas referencias ofrecen también valores dispares de las rotaciones debido a la influencia de factores como son la concentración de partículas, el tamaño de éstas y el tipo de matriz utilizada. En esta investigación se pretende establecer un método de comparación entre los distintos resultados con el fin de obtener conclusiones acerca de la influencia de estos parámetros.



**Figura 1.24.** Rotación de Faraday en función de la longitud de onda medida a 290 K para cuatro muestras con distintas concentraciones (de D'Amico et al.<sup>62</sup>)

#### 1.4. ÍNDICE DE REFRACCIÓN COMPLEJO DE LA $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Este trabajo se ha realizado fundamentalmente estudiando un compuesto formado por una matriz transparente (SiO<sub>2</sub>) con partículas ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de elevada opacidad en su interior. El resultado es un conjunto absorbente aunque más transparente que el mismo óxido en forma de láminas delgadas. Debido a la geometría del montaje experimental, la parte real no es especialmente importante en el desarrollo del trabajo realizado, mientras que la parte imaginaria sí adquiere el suficiente peso como para dedicarle una mayor atención.

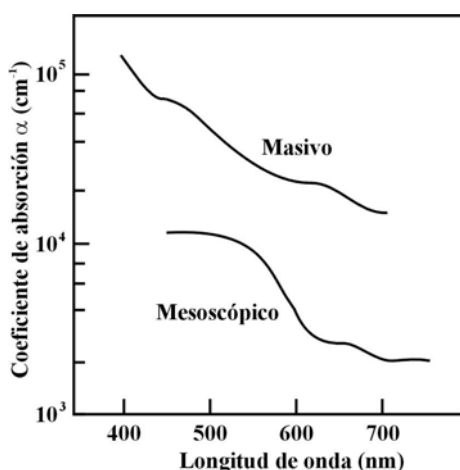
Tanto uno como otro componente del índice de refracción presentan valores diferentes en función, tanto de la concentración como del tamaño de las partículas. Ziolo et al. aportan un valor de  $n = 1.6 \pm 0.1$ <sup>15</sup> para su compuesto y  $n = 3$  para la lámina delgada<sup>65</sup>.

La fase gamma del óxido de hierro es un semiconductor y como tal, presenta un espectro de absorción característico de dichos compuestos (Figura 1.25). Nuestro trabajo se desarrolla en el visible y en el infrarrojo cercano y por eso le prestaremos mayor atención.

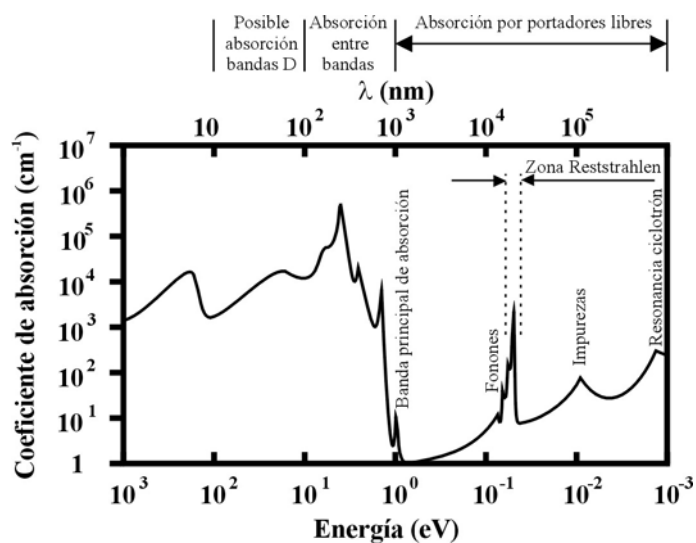


La banda de absorción asociada a la banda prohibida ofrece comportamientos diferentes en el material masivo y en el nanocompuesto. Para las láminas delgadas el borde de absorción se encuentra en 540 nm. En el compuesto, el principal borde de absorción está desplazado hacia el rojo entre 0.15 y 0.30 eV (entre 30 y 60 nm) según Ziolo et al. y 0.2 eV según Vassiliou et al.<sup>16</sup>. Además indican que el nanocompuesto es más transparente que una canti-

dad equivalente de material masivo. La Figura 1.26 muestra el coeficiente de absorción de una lámina de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 300 nm de espesor crecida de forma epitaxial sobre un sustrato de  $\text{MgO}$ <sup>65</sup> comparándola con el material que presenta en su artículo. La curva correspondiente a dicho material se ha representado escalada en función de la fracción de volumen ocupada por el óxido. La conclusión es que un compuesto con la misma cantidad de óxido de hierro que una lámina delgada es hasta un orden de magnitud más transparente. Esta propiedad se torna crucial a la hora de buscar aplicaciones ópticas por transmisión para el nuevo material y es la razón por la que Ziolo et al. lo denominaron en su momento como un “Nuevo material magnético ópticamente transparente”.



**Figura 1.26.** Coeficiente de absorción de una lámina delgada<sup>65</sup> (Material masivo) y de un compuesto de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz polimérica escalado según la fracción de volumen ocupada por el óxido (mesoscópico) (De Ziolo et al.<sup>15</sup>)



**Figura 1.25.** Espectro de absorción típico de un semiconductor

Varias razones se han propuesto para explicar estos dos comportamientos. Ziolo y sus colaboradores asocian el aumento en la transparencia con una fuerte reducción en la fuerza de los osciladores atómicos y proponen como causa de esta reducción la gran relación superficie – volumen de las partículas, interacciones químicas con la matriz, aparición de impurezas y vacantes en las partículas.

Por otra parte, Vassiliou et al. intentan explicar<sup>16</sup> el desplazamiento al rojo del espectro indicando que la formación de las nanopartículas y la estructura física de éstas produce distintos efectos capaces de alterar la energía de la banda prohibida y por tanto de modificar el borde de absorción del compuesto:

1. El proceso de formación del óxido de hierro en la matriz de sílice requiere la presencia y reducción de distintos elementos. En concreto, las muestras aquí estudiadas fueron obtenidas con una mezcla de una solución de  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2)$  y tetraetilortosilicato. Si la reducción no es perfecta, permanecerán impurezas dopantes en el semiconductor, lo que hará aparecer estados localizados en el interior de la banda prohibida. Esto implica una reducción en la energía de transición y un corrimiento hacia el rojo del borde de absorción.
  
2. Otra posibilidad es la aparición de tensiones debido a la reducción en el tamaño de las partículas. Para una partícula de radio  $r$ , la presión interna debido a la tensión superficial es  $P = 2\gamma/r$ , donde  $\gamma$  es la tensión superficial de la partícula. Si tomamos el valor de 1N/m para la tensión superficial de un óxido, en una partícula de 5 nm aparecerá una presión de 0.4 GPa. Las imágenes del microscopio electrónico de transmisión demuestran que aunque la red cristalina está perfectamente formada, los planos cristalográficos de Miller están doblados. La presión induce cambios en la estructura de bandas e incluso hay una presión crítica en la cual un semiconductor pasa a ser conductor (transición de Verway). No hay datos sobre esta relación en la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pero sí se ha estudiado para la magnetita, que es isoestructural con la maghemita. A temperatura ambiente la magnetita es metálica y su transición a semiconductor, con una banda prohibida de 2 eV, se produce a 200K. A 5 GPa el material es conductor a cualquier temperatura. La banda prohibida de la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente es 2.1 eV y es de esperar su reducción con el aumento de presión. Si consideramos esta reducción similar a la de la magnetita, para una presión de 0.35 GPa (calculada a partir de la compresión en la celda unidad observada con la microscopía de transmisión), la reducción es de 0.15 eV, que es el corrimiento detectado por Vassiliou en sus compuestos.

## Referencias:

- <sup>1</sup> Stoner E.C.; Wohlfarth E.F.; A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys; *Proc. Phys. Soc.*, 240, 599 (1948).
- <sup>2</sup> Néel L.; Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites; *Ann. Geophysique*, 5, 99 (1949)
- <sup>3</sup> Brown W.F.; Thermal fluctuations of a single-domain particle; *Phys. Rev.*, 130, 5, 1677 (1963)
- <sup>4</sup> Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Duonghong, D.; Graztel, M.; Cleavage of water by visible light irradiation of CdS solutions-inhibition of photocorrosion by  $\text{RuO}_2$ ; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 20, 987 (1981)
- <sup>5</sup> Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R.; The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G; *J. Phys. Chem.*, 88, 5956 (1984)
- <sup>6</sup> Hilinski, E. F.; Lucas, P.A.; Wang, Y.; A picosecond study of quantum confined cadmium-sulfide microcrystallites in a polymer film; *J. Chem. Phys.*, 89, 3435 (1988)
- <sup>7</sup> Justus, B.L.; Tonucci, R.J.; Berry, A.D.; Nonlinear optic properties of quantum-confined GaAs nanocrystals in vycor glass; *Appl. Phys. Lett.*, 61, 3151 (1992)
- <sup>8</sup> Beecroft, L.L.; Ober, C.K.; Nanocomposite materials for optical applications; *Chem. Mater.*, 9, 1302 (1995)
- <sup>9</sup> Colvin, V.L.; Schlamp, M.C.; Alivisatos, A.P.; Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer; *Nature*, 370, 354 (1994)
- <sup>10</sup> Zimmerman, L.; Weibel, M.; Caseri, W.; Suter, U.; High refractive index film of polymer nanocomposites; *J. Mater. Res.*, 8, 1742 (1993)
- <sup>11</sup> Kyprianidou-Leodidou, T.; Caseri, W.; Suter, U.; Size variation of PbS particles in high-refractive index nanocomposite; *J. Phys. Chem.*, 98, 8992 (1994)
- <sup>12</sup> Speliotis, D.E.; Magnetic recording beyond the first 100 years; *J. Magn. Magn. Mat.*, 193, 29-35 (1999)
- <sup>13</sup> Terada, A.; Ishii, O.; Kobayashi, K.; Pressure induced signal loss in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thin film disks; *IEEE Trans on magn.*, MAG19, 12 (1983)
- <sup>14</sup> Hattori, S.; Ishii, Y.; Shinohara, M.; Nakagawa, T.; Magnetic recording characteristic of sputtered  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thin film disks; *IEEE Trans. on magn.*, MAG-15, 6; (1979)
- <sup>15</sup> Ziolo, R.F.; Giannelis, E.P.; Weinstein, B.A.; O'Horo, M.P.; Ganguly, B.N.; Mehrotra, V.; Russell, M.W.; Huffman D.R.; Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : a new optically transparent magnetic material; *Science*, 257, 219 (1992)
- <sup>16</sup> Vassiliou, J.K.; Mehrotra, V.; Russell, M.W.; McMichael, R.D.; Shull, R.D.; Ziolo, R.F.; Magnetic and optical properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles; *J. Appl. Phys.*, 73, 10, 5109 (1993)
- <sup>17</sup> Vassiliou, J.K.; Mehrotra, V.; Otto, J.W.; Dollahon, N.R.; Optical absorption tail and superparamagnetism of gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles in a polymer matrix; *Material Science Forum*, 225-227, 725 (1996)
- <sup>18</sup> Niznansky D.; Rehspringer J.L.; Drillon M.; Preparation of magnetic nanoparticles ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in the silica matrix; *IEEE Trans. Magn.*, 30, 821 (1995)
- <sup>19</sup> Papusoi C.; Stancu Al; Dormann J.L.; The initial susceptibility in the FC and ZFC magnetisation processes; *J. Magn. Magn. Mat.*, 174, 236 (1997)
- <sup>20</sup> Langevin P. ; Magnétisme et théorie des électrons; *Annales de chimie et physique*, 5, 70-127 (1905)
- <sup>21</sup> C.P. Bean; Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders; *J. Appl. Phys.*, 26, 11, 1381 (1955)

- <sup>22</sup> Bean C.P.; Jacobs I.S.; Magnetic granulometry and super-paramagnetism; *J. Appl. Phys.*, 27, 12, 1448 (1956)
- <sup>23</sup> Deepak K.; Dattagupta S.; Non-equilibrium susceptibility of superparamagnetic particles; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16, 3779 (1983)
- <sup>24</sup> Rodé D.; Bertram H.N.; Fredkin D.R.; Effective volume of interacting particles; *IEEE Trans. Magn. Mag.*, 23, 2224 (1987)
- <sup>25</sup> Raikher Y.L.; Stepanov V.I.; Intrinsic magnetic resonance in superparamagnetic systems; *Phys. Rev. B*, 51, 22 16428 (1995)
- <sup>26</sup> Aharoni A.; Thermal agitation of single domain particles; *Pys. Rev.*, 135 A447 (1964)
- <sup>27</sup> García-Palacios J.L.; Lázaro F.J.; Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small particles; *Phys. Rev.*, 58, 22 14937 (1998)
- <sup>28</sup> Shliomis M.S.; Stepanov V.I.; Frequency dependence and long time relaxation of the susceptibility of the magnetic fluids; *J. Magn. Magn. Mat.*, 122, 176 (1993)
- <sup>29</sup> Svedlindh P.; Jonsson T.; García-Palacios J.L.; Intra potential-well contribution to the AC susceptibility of a noninteracting nano-sized magnetic particle systems; *J. Magn. Magn. Mat.*, 169, 323 (1997)
- <sup>30</sup> Coffey W.T.; Crothers D.S.; Kalmykov Yu P.; Masawe E.S.; Waldron J.T.; Exact analytic formulas for the correlation times for single-domain ferromagnetic particles; *J. Magn. Magn. Mat.*, 127, L254 (1993)
- <sup>31</sup> Besáís L.; Ben Jaffel L.; Dormann J.L.; Relaxation-time of the fine magnetic particles in uniaxial simetry; *Phys. Rev. B*, 45, 7805 (1992)
- <sup>32</sup> Coffey W.T.; Cregg P.J.; Crothers D.S.F.; Waldron J.T. Wickstead A.W.; Simple approximate formulas for the magnetic relaxation time of single-domain ferromagnetic particles with uniaxial anisotropy; *J. Magn. Magn. Mater.*, 131, L301 (1994)
- <sup>33</sup> Hansen M.F.; Morup S.; Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles; *J. Magn. Magn. Mat.*, 184, 262 (1998)
- <sup>34</sup> Dormann J.L.; Fiorani D.; Tronc E.; On the model for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results; *J. Magn. Magn. Mat.*, 202, 251 (1999)
- <sup>35</sup> García-Otero J.; García-Bastida A.J.; Rivas J.; Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles; *J. Magn. Magn. Mat.*, 189, 377 (1998)
- <sup>36</sup> Fiorani D.; Dormann J.L.; Cherkaoui R.; Tronc E.; Lucari F.; D'Orazio F.; Spninu L.; Noguès M.; García A.; Testa A.M.; Collective magnetic state in nanoparticles system; *J. Magn. Magn. Mat.*, 196 – 197, 143 (1999)
- <sup>37</sup> Berkov D.V.; Gorn N.L.; Görnert P.; The Langevin-dynamics simulations of interacting fine magnetic particles systems; *J. Magn. Magn. Mat.*, 226 – 230, 1936 (1999)
- <sup>38</sup> Dormann J.L.; Bessais L.; Fiorani D.; A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 2015 (1988)
- <sup>39</sup> Kikuchi R.; On the minimum of magnetization reversal time; *J. Appl. Phys.*, 27, 11, 1352 (1956)
- <sup>40</sup> Berkov D.V.; Numerical calculation of the energy barrier distribution in disordered many particle systems: the path integral method; *J. Magn. Magn. Mat.*, 186, 199 (1998)
- <sup>41</sup> Kodama R.H.; Berkowitz A.E.; Atomic-scale magnetic modelling of oxide nanoparticles; *Phys. Rev., B* 59, 9, 6321 (1999)
- <sup>42</sup> Hansen M.F.; Morup S.; Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves; *J. Magn. Magn. Mat.*, 203, 214 (1999)
- <sup>43</sup> Cullity B.D.; Introduction to magnetic materials; Addison-Wesley publishing company; Reading, Massachusetts (1972)

- <sup>44</sup> Dormann J.L.; D'Orazio F.; Lucari F.; Tronc E.; Prenè P.; Jolivet J.P.; Fiorani D.; Cherkaoui R.; Noguès M.; Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with interparticle interactions of various strengths; *Phys. Rev. B*, 53, 21, 14291 (1996)
- <sup>45</sup> Kneller E.F.; Luborsky F.E.; Particle size dependence of coercivity and remanence of single domain particles; *J. Appl. Phys.*, 34, 3, 656 (1963)
- <sup>46</sup> Bean C.P.; Livingston J.D.; Superparamagnetism; *J. Appl. Phys.*, 30, 4 120S (1959)
- <sup>47</sup> Weil L.; Texture des catalyseurs et propriétés ferromagnétiques a très basse température; *J. Chim. Phys.*, 51, 715 (1954)
- <sup>48</sup> Weil L.; Granulométrie du cobalt dans un alliage Cu-Co; *Comp. Rend.*, 243, 1629 (1956)
- <sup>49</sup> Meiklejohn W.H.; Experimental study of the coercive force of fine particles; *Rev. Mod. Phys.*, 25, 302 (1953)
- <sup>50</sup> O'Connor C.J.; Kolesnichenko V.; Carpenter E.; Sangregorio C.; Zhou W.; Kumbhar A.; Sims J.; Agnoli F.; Fabrication and properties of magnetic particles with nanometer dimensions; *Synthetic Metals*, 122 547 (2001)
- <sup>51</sup> Landau S.D.; Lifshitz E.M. Pitavetskii L.P.; Electrodynamics of continuous media; 2<sup>nd</sup> edit.; Butterworth – Heinenann ltd. (1995)
- <sup>52</sup> Wang H.; Shen J.; Quian J.; *J. Magn. Mag. Mat.*, Magneto-optic Faraday rotation of sputtered  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film; 73, 103 (1988)
- <sup>53</sup> Furdyna J.K.; Non linear anisotropic terms in free-carriers Faraday rotation in cubic semiconductors; *Phys. Rev. Lett.*, 25, 14, 426 (1964)
- <sup>54</sup> Fontjin W.F.J.; van der Zaag P.J.; Feiner L.F.; Metselaar R.; Devillers M.A.C.; A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites; *J. Appl. Phys.*, 85, 8, 5100 (1999)
- <sup>55</sup> Abe M.; Gomi M.; Magneto-optical effect and effective dielectric tensor in composite-material containing magnetic fine particles or thin-layers; *Jap. J. Appl. Phys.*, 25, 12, 1580, (1984)
- <sup>56</sup> S.A.; Pekhovskii T.S.; Calculation of the magneto-optical properties of small spherical particles; *Kuchinskii Opt. Spectrosc. (USSR)*, 67, 6, 799 (1989)
- <sup>57</sup> Pekhovskii T.S.; Classical dimensional effects in the Faraday rotation and circular dichroism spectra of small particles in the neighbourhood of the electronic transition frequency; *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 70, 4, 475 (1991)
- <sup>58</sup> Xia T.K.; Hui P.M.; Stroud D.; Theory of Faraday rotation in granular magnetic materials; *J. Appl. Phys.*, 67, 6, 2736 (1990)
- <sup>59</sup> Cusidó J.A.; Obradors X.; Fontcuberta J.; Isalgué A.; Canal F.; CEMS and Faraday rotation study of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films obtained by a new pyrolysis technique; *IEEE Trans. Magn.*, 23, 1, 74 (1987)
- <sup>60</sup> Krishnan R.; Lopusník R.; Visnovský S.; Guyot M.; Keller N.; Tessier M.; Magneto-optical studies in NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers; *J. Appl. Phys.*, 85, 8, 5771 (1999)
- <sup>61</sup> Bentivegna F.; Nyvit M.; Ferré J.; Jamet J.P.; Brun A.; Visnovský S.; Urban R.; Magnetically textured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica gel matrix: optical and magneto-optical properties; *J. Appl. Phys.*, 85, 4, 2270 (1999)
- <sup>62</sup> D'Amico L.; D'Orazio F.; Dormann J.L.; Fiorani D.; Lucari F.; Tronc E.; Magneto-optical effects on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometric particles in polyvinilic alcohol; *Mat. Sci. Forum*, 195, 173 (1995)
- <sup>63</sup> Lucari F.; D'Orazio F.; Dormann J.L.; Fiorani D.; Studies of magnetic properties of fine particles and their relevance to materials science; Elsevier Science Publishers B.V. (1992)
- <sup>64</sup> Guerrero H.; Rosa G.; Morales M.P.; del Monte F.; Moreno E.; Levy D.; Pérez del Real R.; Belenguer T.; Serna C.J.; Faraday rotation in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites; *Appl. Phys. Lett.*, 71, 18, 2698, (1997)
- <sup>65</sup> Samaonov G.V.; The oxide Handbook; (Plenum, New York, 1973) 334

## **Capítulo 2**

### **Desarrollos teóricos**

---

#### **2.1. CAMPO COERCITIVO**

- 2.1.1. Dependencia con la temperatura
- 2.1.2. Dependencia con el tiempo de medida

#### **2.2. REMANENCIA**

#### **2.3. COERCITIVIDAD Y REMANENCIA DE UN CONJUNTO DE PARTÍCULAS CON UNA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS**

#### **2.4. SUSCEPTIBILIDAD**

- 2.4.1.  $\chi_{DC}$  para temperaturas y campos bajos
- 2.4.2.  $\chi_{AC}$ 
  - 2.4.2.1. Descripción del modelo
  - 2.4.2.2. Ventajas y limitaciones del modelo

Este segundo capítulo se va a dedicar a la exposición de los desarrollos teóricos realizados a partir del marco conceptual definido en el capítulo anterior. Todo lo que se expondrá en este capítulo se refiere al comportamiento magnético del conjunto de nanopartículas y se ha obtenido por dos caminos diferentes, utilizando simulaciones computacionales y buscando nuevos enfoques de teorías ya existentes para adaptarlas a determinadas condiciones particulares.

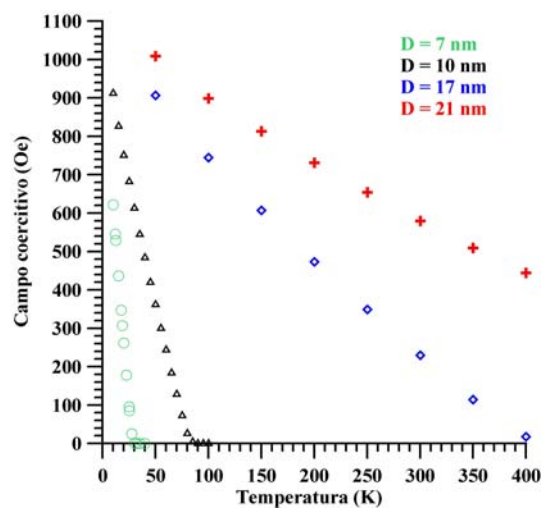
Al igual que en el capítulo anterior, se va a profundizar de forma independiente en el campo coercitivo, en la remanencia y en la susceptibilidad del conjunto de partículas para poder estudiar la influencia de los parámetros del sistema (volumen de las partículas, temperatura y tiempo de medida) en ellos.

## 2.1. CAMPO COERCITIVO

### 2.1.1. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

El aumento de la agitación térmica proporciona energía a las partículas, por lo que a éstas les resulta más sencillo superar la barrera de energía y es necesario un campo menor en el sentido opuesto al inicial para hacer que la imanación llegue a desaparecer. Es razonable pues, pensar que la coercitividad disminuye según aumenta la temperatura. De hecho, habrá una temperatura para la cual no sea necesario aplicar un campo en sentido opuesto al inicial para hacer que la imanación sea cero. Tan sólo con hacer cero el campo inicial se desimanará el material. A esta temperatura la hemos llamado temperatura de bloqueo,  $T_B$ . La Figura 2.1 representa el campo coercitivo frente a la temperatura para conjuntos con distintos tamaños de partícula, obtenidos mediante simulación computacional. Todos los cálculos se hicieron modificando el campo en intervalos de 500 ms, para completar cada ciclo en 100 s. Se utilizó un campo máximo de 2000 Oe, suficiente para que se cerrara el ciclo a cualquier temperatura.

Para obtener más información sobre el comportamiento de los distintos conjuntos, es conveniente recurrir a las magnitudes reducidas. La Figura 2.2 muestra el campo coercitivo reducido



**Figura 2.1.** Campos coercitivos de conjuntos de partículas con distintos diámetros en función de la temperatura. Para completar cada ciclo se calcularon 200 puntos. Se empleó el valor  $K = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  para la constante de anisotropía.

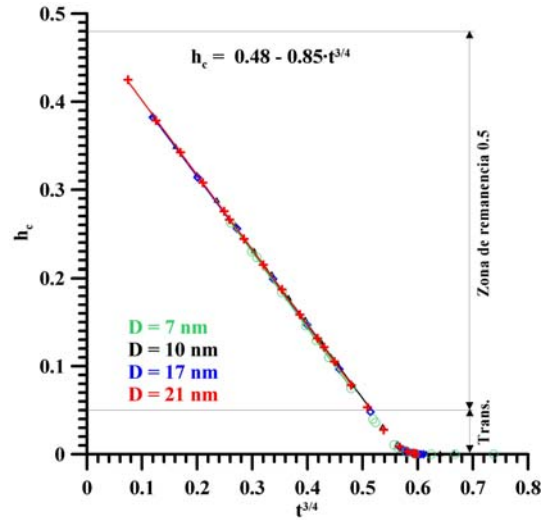
frente a  $t^{3/4}$ . Al tratar con magnitudes reducidas se evita la dependencia con el tamaño de partícula.

En la Figura 2.2 se pueden apreciar dos zonas: la primera la forman todos los valores que se pueden ajustar a una recta. Todos estos puntos están caracterizados porque la remanencia de los distintos ciclos es siempre  $1/2 M_s$ . En el resto de los puntos la remanencia sufre una transición hasta el valor 0, y el campo coercitivo ya no se ajusta a la recta anterior. El ajuste de los puntos situados en la zona con campos con remanencia  $1/2 M_s$  nos permite extrapolar el valor de la coercitividad para  $T = 0$  a un valor  $h_c = 0.48$ , tal y como predice el modelo SW ( $h_c = 0.479$ ). El resultado del ajuste es:

$$h_c = 0.48 - 0.85 t^{3/4} \quad (2.1)$$

El ajuste (2.1) es una relación general que predice el campo coercitivo de cualquier conjunto de partículas independientemente del volumen de éstas. Es válido tanto para conjuntos con un tamaño único como para conjuntos con distribuciones de tamaños. La pendiente obtenida por la expresión (2.1) muestra una ligera discrepancia con la ofrecida por (1.45) y cuyo valor, 0.81, se obtiene de unir los puntos extremos ( $h_c = 0.479$ ,  $t = 0$ ;  $h_c = 0$ ,  $t = 0.5$ ). Esta discrepancia se debe a que los puntos extremos ( $t = 0$  y  $t = 0.5$ ) no se unen mediante una recta sino que la curva se suaviza cuando se acerca a la temperatura de bloqueo, provocando un ligero aumento en la pendiente de la zona lineal.

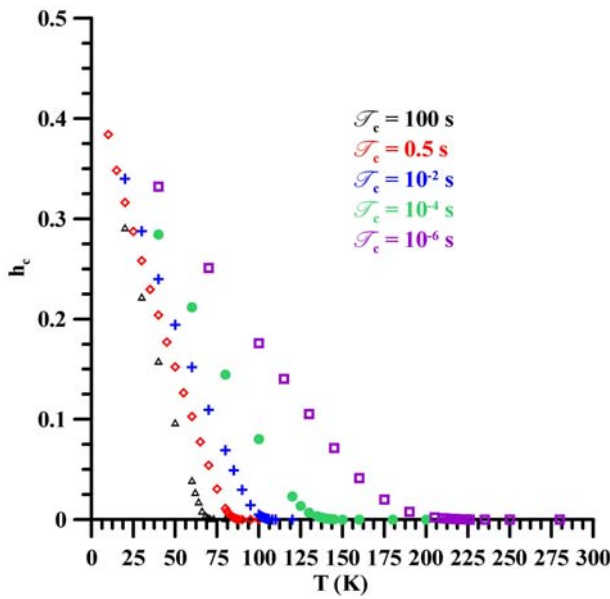
Cabe también comentar que el campo coercitivo de un conjunto de partículas presenta una dependencia con el volumen de las partículas completamente similar a la exhibida respecto a la temperatura, pero con tendencias opuestas, es decir, a una temperatura dada, un aumento en el tamaño de las partículas conlleva un aumento en el campo coercitivo de éstas. Esta contraposición refleja la posibilidad dual de variar el estado del conjunto bien aumentando la temperatura, bien disminuyendo el volumen de las partículas (o viceversa) para conseguir los mismos resultados, ya que en cualquiera de los dos casos se trata de modificar la diferencia entre la barrera de energía que se ha de superar y la energía térmica que se aporta para hacerlo.



**Figura 2.2.** Campos coercitivos reducidos frente a temperaturas reducidas para los conjuntos de partículas de la Figura 2.1.



### 2.1.2. DEPENDENCIA CON EL TIEMPO DE MEDIDA



**Figura 2.3.** Campo coercitivo de un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro con sus ejes fáciles orientados al azar para distintos tiempos de medida.

A la hora de determinar el estado de imanación del conjunto de partículas, el tiempo desempeña un papel fundamental, tal y como se deduce de las expresiones (1.34) y (1.37). La simulación computacional propuesta modifica el campo en intervalos constantes de tiempo y evalúa el estado del sistema de partículas en el instante anterior al siguiente cambio. El intervalo de tiempo entre dos cambios sucesivos es el que hemos denominado tiempo de medida computacional,  $\mathcal{T}_c$ . Todos los cálculos anteriores se han realizado sobre ciclos con 200 puntos y  $\mathcal{T}_c = 0.5$  s. Es decir, cada ciclo se completaba en un tiempo de 100 s.

No obstante, la variación de este parámetro desempeña un papel fundamental, especialmente cerca de  $T_B$  o de  $D_p$ . En líneas generales, el hecho de disminuir el tiempo de medida provoca que sea menor el número de momentos que sufren rotaciones, lo que produce un ensanchamiento del ciclo y por tanto un incremento en la temperatura de bloqueo.

La Figura 2.3 muestra la variación del campo coercitivo para distintos tiempos de medida y distintas temperaturas de un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro con sus direcciones de fácil imanación orientados al azar.

De nuevo, se obtendrá más información cuando se representa el campo coercitivo frente a la temperatura reducida (Figura 2.4). Al hacer esto, al igual que sucedió en la Figura 2.2, se elimina la dependencia de la pendiente del ajuste con el volumen de las partículas. Se comprueba de nuevo que en todos los casos existe esa transición “suave” del estado colectivo al estado superparamagnético, lo que provoca el consiguiente aumento en la pendiente de la parte lineal de las curvas. El estudio de las remanencias revelará los rangos de temperaturas que se ven afectados por la suavización de las curvas.

Un análisis de la Figura 2.4 refleja que existe una variación en dichas pendientes. Éstas tienden a valores cada vez mayores (la curva se suaviza de forma cada vez más pronunciada) según disminuye el tiempo de medida computacional, debido a la disminución en el tiempo que tienen los momentos de las partículas para “acoplarse” a las variaciones del campo.

Por el contrario, cuando aumenta el tiempo entre variaciones del campo, la transición se torna más repentina. En el límite, cuando el tiempo empleado para realizar un ciclo sea infinito, la transición se convierte en repentina y el sistema es siempre superparamagnético excepto en el caso de  $T = 0$  K donde se comporta según el modelo SW. La expresión (1.45) se convierte en el límite cuando el tiempo de medida tiende a infinito de la representación del campo coercitivo frente a la temperatura.

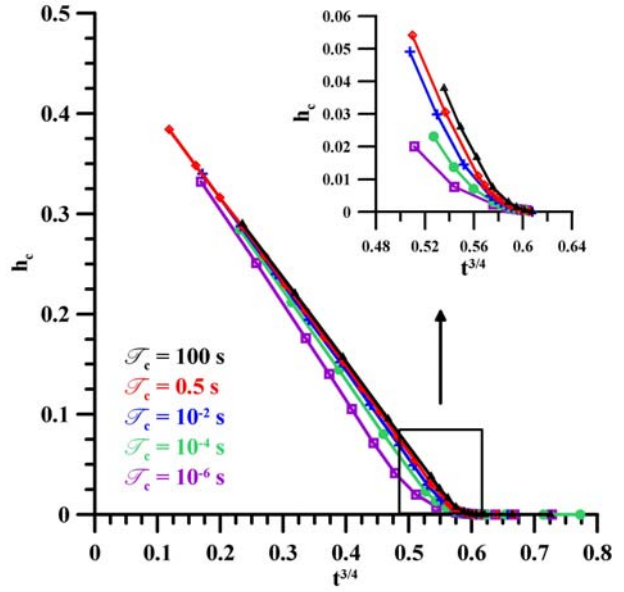


Figura 2.4. Campo coercitivo de un conjunto de partículas frente a la temperatura reducida para distintos tiempos de medida.

## 2.2. REMANENCIA

Como ya se ha dicho en el Capítulo 1, la imanación remanente o remanencia ( $M_r$ ) es el estado de imanación que presenta un sistema físico en ausencia de campo magnético tras haber sido imanado a saturación. Un conjunto de partículas monodominio, en función de los diversos parámetros del sistema también puede presentar remanencia.

Un tratamiento riguroso se puede desarrollar a partir de la expresión (1.37), la cual se puede reducir con las siguientes suposiciones:

1. Cuando el campo aplicado es cero, la imanación se encuentra paralela a la dirección de fácil imanación y por tanto, sus dos ángulos estables son:

$$\theta_1 = \psi; \quad \cos \theta_1 = \cos \psi$$

$$\theta_2 = -(\pi - \psi); \quad \cos \theta_2 = -\cos \psi$$

2. El mínimo de energía en esta situación es cero en ambos casos (1.11), y el máximo es  $KV$ , por lo que  $\Delta E_{12} = \Delta E_{21} = KV$
3. Puesto que las barreras de energía son independientes de la orientación de las partículas, tanto la frecuencia de transición (1.33) como las probabilidades de ocupación (1.34) también lo son y se pueden sacar de la integral:

$$\begin{aligned}\overline{\cos\theta} &= \int_0^{\pi} (P_1 \cos\psi - P_2 \cos\psi) \sin\psi \, d\psi \\ \overline{\cos\theta} &= [2P_1 - 1] \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{2.2}$$

$$\begin{aligned}W_{12} = W_{21} = W &= f_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}} \\ P_1 &= \frac{1}{2} - \left[ \frac{1}{2} - P_1(0) \right] e^{-2Wt}\end{aligned}\tag{2.3}$$

La expresión (2.2) indica que el valor de la remanencia está definido por las probabilidades de ocupación. Si partimos de un estado inicial en el cual todas las partículas están imanadas en el sentido del campo previamente aplicado,  $P_I(0) = 1$ , se distinguen tres zonas con comportamientos diferentes:

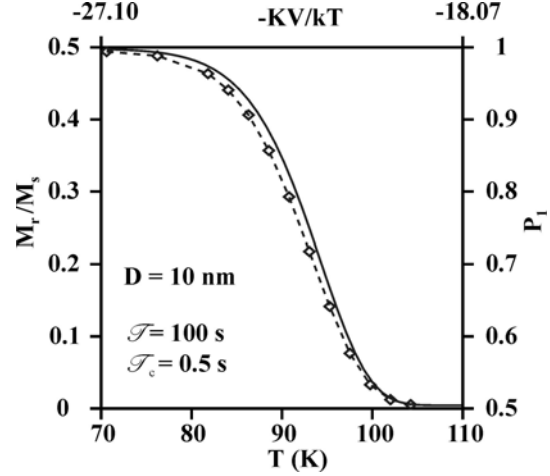
1. Agitaciones térmicas pequeñas (temperaturas bajas o diámetros de partículas altos) de tal forma que  $(KV/k_B T) \gg 1$ . El conjunto de partículas se comporta según el modelo SW. En estas condiciones:

$$\begin{aligned}W &\approx 0 & P_I &= 1 \\ M_r &= 1/2 M_s\end{aligned}$$

2. Cuando aumenta la temperatura o disminuye el tamaño de partícula, existe una agitación térmica suficiente para hacer que el valor de  $W$  sea lo bastante grande para que  $\exp(-2Wt) \approx 0$ . El sistema de partículas es superparamagnético.

$$\begin{aligned}P_I &\approx 1/2 \\ M_r &= 0\end{aligned}$$

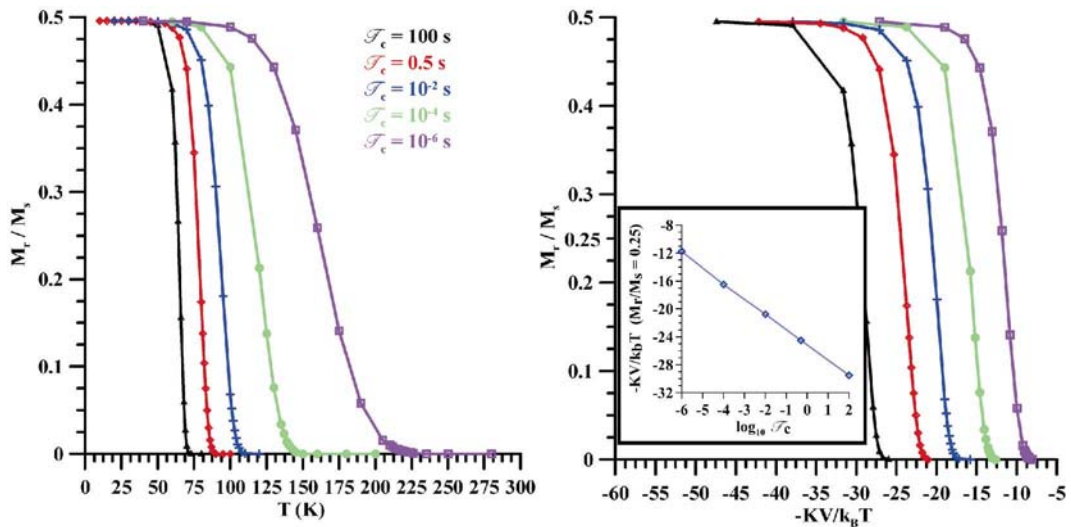
3. En la transición entre ambos estados, el conjunto de partículas se rige por la doble exponencial de la expresión (2.3). Esta transición es más o menos amplia en función de los distintos parámetros, especialmente del tiempo de medida. Cuando éste es del orden de  $10^2$  s, la transición se produce en el entorno de  $KV \approx 25k_B T$ .



**Figura 2.5.** Transición de la remanencia desde el modelo SW hasta el modelo superparamagnético de comportamiento. La línea discontinua corresponde a los datos extraídos de los ciclos realizados mediante simulación computacional. La línea continua es la aproximación ofrecida por las expresiones (2.2) y (2.3).

La Figura 2.5 muestra el ejemplo de la transición del conjunto de partículas de diámetro 10 nm desde un estado de remanencia  $0.5 M_s$  a otro de remanencia 0. La línea continua refleja la aproximación formulada por (2.2) y (2.3). La línea discontinua representa las remanencias halladas en los ciclos realizados mediante la simulación computacional. La diferencia entre ambas se debe al hecho de atribuir una probabilidad inicial  $P_I(0) = 1$ , en el cambio de campo que nos lleva a  $h = 0$ . Esto no es estrictamente cierto, pero permite simplificar en gran medida las expresiones que reflejan el comportamiento del sistema.

Históricamente se ha asociado el inicio del estado superparamagnético con la igualdad  $25k_B T = KV$ , puesto se tomó 100 s como un tiempo de medida típico para

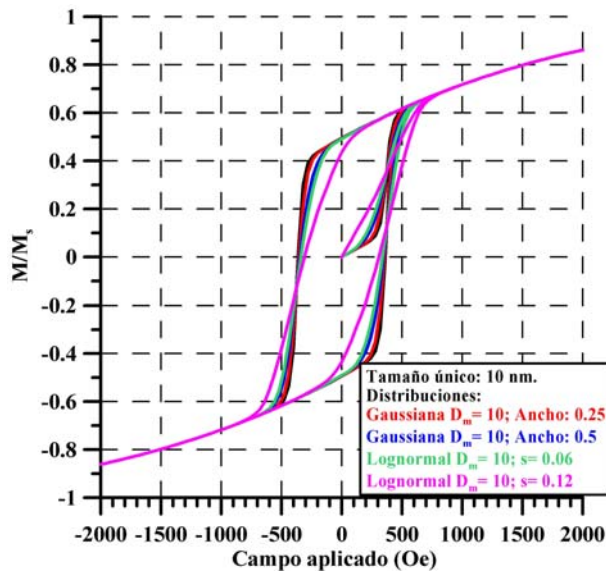


**Figura 2.6.** Transición de la remanencia para un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro. A: Representada frente a la temperatura. B: Representada frente al exponente de la probabilidad de transición. El recuadro inferior es el valor de  $(-KV/k_B T)$  cuando la remanencia vale 0.25 (mitad de transición) para distintos tiempos de medida.

medidas DC, pero el cambio de estado no corresponde ni a una temperatura ni a un diámetro de partícula concreto, sino que es un proceso gradual como el mostrado en la Figura 2.5 El efecto del tiempo de medida es el de variar el ancho de este intervalo y desplazarlo cuando se representa frente a  $T$  y tan sólo de desplazarlo cuando se representa la remanencia frente a  $-KV/k_B T$ . La Figura 2.6 A muestra la transición del modelo de comportamiento SW al modelo de comportamiento superparamagnético de un grupo de partículas de diámetro 10 nm para varios tiempos de medida, donde los ciclos correspondientes se realizaron mediante simulación computacional. La figura 2.6 B muestra las mismas transiciones representadas frente a la exponencial de la probabilidad de ocupación. Se pueden observar formas iguales, pero desplazadas. El recuadro inferior refleja una relación lineal en la posición de la transición respecto al tiempo de medida, lo que permite predecir el intervalo de temperaturas en el que se va a producir la transición para un conjunto de partículas con un volumen determinado.

### 2.3. COERCITIVIDAD Y REMANENCIA DE UN CONJUNTO DE PARTÍCULAS CON UNA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS

Todos los resultados obtenidos en los apartados anteriores hacen referencia a un conjunto de partículas con sus ejes de fácil imanación orientados al azar y todas las partículas con el mismo diámetro. Los sistemas reales rara vez presentan esta uniformidad de



**Figura 2.7.** Ciclos de histéresis calculados mediante simulación computacional para distintos conjuntos de partículas a  $T = 50$  K y un  $\tau_c = 0.5$  s. Cada ciclo se calculó a partir de 200 puntos.

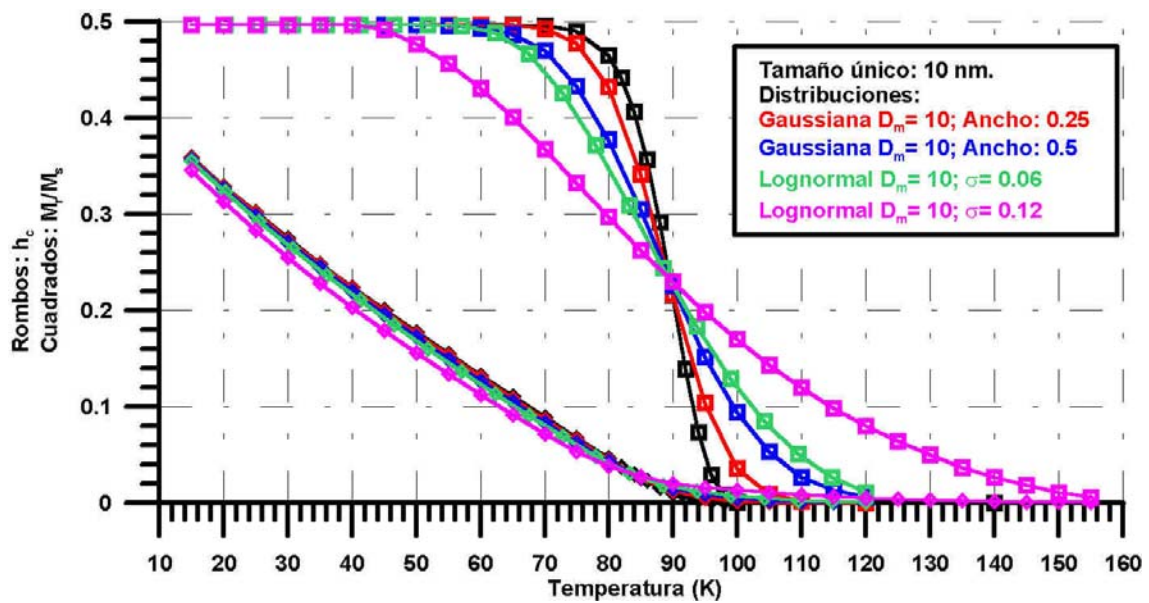
tamaños. En general suelen caracterizarse por una distribución de tamaños alrededor de un valor central. Todos los trabajos experimentales relativos a conjuntos de partículas se encuentran con este problema y su resolución ha sido objeto de estudio durante mucho tiempo. Aunque algún trabajo refiere sus resultados a una distribución gaussiana, la forma más comúnmente aceptada es una distribución de tamaños lognormal<sup>1</sup>.

$$f(D)dD = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}} dD \quad (2.4)$$

En esta expresión,  $D$  es el diámetro,  $\mu = \ln D_m$  siendo  $D_m$  el diámetro medio y  $\sigma$  es la desviación estándar de la distribución, expresada como:

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n} \sum (\ln D)^2 - \left( \frac{1}{n} \sum \ln D \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Es evidente que al haber partículas con tamaños menores que el tamaño medio, éstas serán superparamagnéticas a una temperatura menor. Por otra parte, al existir partículas más grandes, el campo coercitivo va a perdurar a temperaturas más elevadas. Esta situación redundará en la suavización de los ciclos de imanación y es de esperar un paso mucho más gradual desde el estado colectivo al superparamagnético. Las Figuras 2.7 y 2.8, muestran una comparación del comportamiento de los siguientes grupos de partículas, todas con las direcciones de fácil imanación de las partículas orientadas al azar:



**Figura 2.8.** Coercitividad y remanencia en función de la temperatura para varios grupos de partículas. Los datos se han obtenido de ciclos realizados mediante simulación computacional.

- Conjunto de partículas de 10 nm de diámetro.
- Los tamaños de las partículas presentan una distribución gaussiana con un valor medio de 10 nm y un ancho en la mitad de la distribución de 0.25 nm.
- Los tamaños de las partículas presentan una distribución gaussiana con un valor medio de 10 nm y un ancho en la mitad de la distribución de 0.5 nm.

- Los tamaños de las partículas están comprendidos entre 9 y 11 nm con una probabilidad de existencia expresadas mediante una distribución lognormal ( $D_m = 10$  nm;  $\sigma = 0.06$  ).
- Los tamaños de las partículas están comprendidos entre 8 y 12 nm con una probabilidad de existencia expresadas mediante una distribución lognormal ( $D_m = 10$  nm;  $\sigma = 0.12$  ).

La Figura 2.8 es representativa de cómo la dispersión de tamaños afecta a la coercitividad y a la remanencia. Es revelador observar la curva que representa a la distribución lognormal  $\sigma = 0.12$ . En ella se observa que el rango de temperaturas en el cual aparece la transición de estado colectivo a superparamagnetismo es muy amplio, mayor de 100 K. Esta distribución representa tamaños entre 8 y 12 nm de diámetro, lo cual entra dentro de los parámetros experimentales habituales.

Por último, cabe indicar que se ha observado que en las simulaciones de ciclos realizados a temperaturas ligeramente superiores a las de bloqueo, aparecen pequeños campos coercitivos. Este efecto se acentúa cuando se trata con distribuciones y hace más difícil predecir los comportamientos experimentales. Con el fin de mejorar el acuerdo entre simulaciones y resultados experimentales, conviene evitar las dependencias con el volumen de las partículas, es decir, se debe recurrir a las temperaturas reducidas.

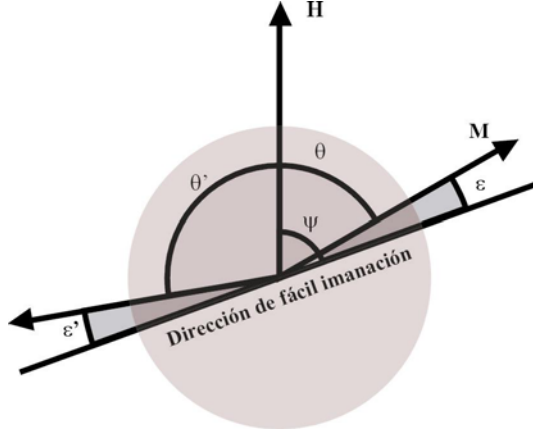
## 2.4. SUSCEPTIBILIDAD

La susceptibilidad es, tal vez, la magnitud más importante a determinar en un sistema magnético, ya que da cuenta de la respuesta de dicho sistema frente a un campo externo. Como se indicó en el Capítulo 1 se han dedicado numerosos trabajos al desarrollo de teorías capaces de predecir el valor de la susceptibilidad del conjunto de nanopartículas. Estas teorías son matemáticamente muy complejas y su manejo entraña un considerable grado de dificultad. En esta sección vamos a proponer un desarrollo teórico en el límite de los campos bajos, basado en un tratamiento clásico de los fenómenos oscilatorios. Será pues aplicable al caso de la susceptibilidad AC. También se realizará una extensión al límite de las temperaturas bajas para medidas DC. En ambos casos se tratarán una serie de aproximaciones cuyo objetivo final es reducir la complejidad matemática del problema.

### 2.4.1. $\chi_{DC}$ PARA TEMPERATURAS Y CAMPOS BAJOS

Cuando partimos de un estado desimanado, al aplicar campos pequeños (lo suficientemente pequeños para que la imanación del conjunto de partículas presente una respuesta lineal respecto al campo aplicado) estamos obteniendo la susceptibilidad inicial.

Bajo la suposición de campos pequeños y temperaturas bajas se pueden hacer las siguientes aproximaciones:



**Figura 2.9.** Imanación de una partícula sometida a un campo magnético H.

- El campo aplicado es muy pequeño y por tanto la imanación se separa muy poco de la dirección de fácil imanación (Figura 2.9). En esas condiciones:

$$\varepsilon \approx \sin \varepsilon; \cos \varepsilon \approx 1$$

$$\varepsilon' \approx \sin \varepsilon'; \cos \varepsilon' \approx 1$$

- El sistema de partículas parte de un estado desimanado. En esas condiciones las probabilidades de ocupación iniciales  $P_1 = P_2 = 0.5$ .

- El sistema de partículas se encuentra a temperaturas suficientemente bajas para que  $k_B T \ll KV$ , y por tanto la frecuencia de transición entre estados es prácticamente cero y las probabilidades de ocupación se mantienen en sus valores iniciales.

Bajo estas condiciones y utilizando las relaciones angulares representadas en la Figura 2.9, la energía de la partícula es:

$$E = KV \sin^2 \varepsilon - \mu_0 M_s V H \cos \theta \quad (2.6)$$

$$E \approx KV \varepsilon^2 - \mu_0 M_s V H (\cos \psi + \varepsilon \sin \psi)$$

Aplicando las condiciones de estabilidad (mínimo de la curva de energía) se pueden hallar los ángulos de equilibrio:

$$\varepsilon = \frac{H}{H_K} \sin \psi$$

$$\varepsilon' = \frac{H}{H_K} \sin (\pi - \psi) \quad (2.7)$$

$$H_K = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$$

La imanación del conjunto de partículas se puede describir mediante (1.36) y (1.37). Incorporando las aproximaciones previas, (1.37) queda como:



$$\overline{\cos \theta} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{H}{H_K} \sin^3 \psi d\psi \quad (2.8)$$

$$\overline{\cos \theta} = \frac{2}{3} \frac{H}{H_K}$$

$$\chi = \frac{2}{3} \frac{M_s}{H_K} = \frac{1}{3} \frac{\mu_0 M_s^2}{K} \quad (2.9)$$

La expresión (2.9) refleja que en este rango de temperaturas, la susceptibilidad inicial es independiente de la temperatura y del volumen de las partículas e inversamente proporcional a la constante de anisotropía, lo que indica que cuanto mayor sea la energía de anisotropía de las partículas, más cuesta separarlas de la dirección de fácil imanación. Este resultado es el mismo que el obtenido en el modelo SW, que es lo esperado puesto que una de las condiciones de partida indica que la agitación térmica es prácticamente despreciable.

La simulación computacional realizada para obtener la Figura 1.17 refleja esta independencia del volumen de las partículas en un cierto rango de temperaturas. Este rango sí que es variable con el volumen de las partículas debido a que cuanto menor sea éste, la tercera condición deja de cumplirse para una temperatura menor.

En la simulación de la Figura 1.17 se han utilizado los valores  $K = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  y  $M_s = 420 \text{ kA/m}$ . Si los introducimos en (2.9), obtenemos una susceptibilidad inicial teórica de 1.48, lo que concuerda plenamente con el valor obtenido en la Figura 1.17.

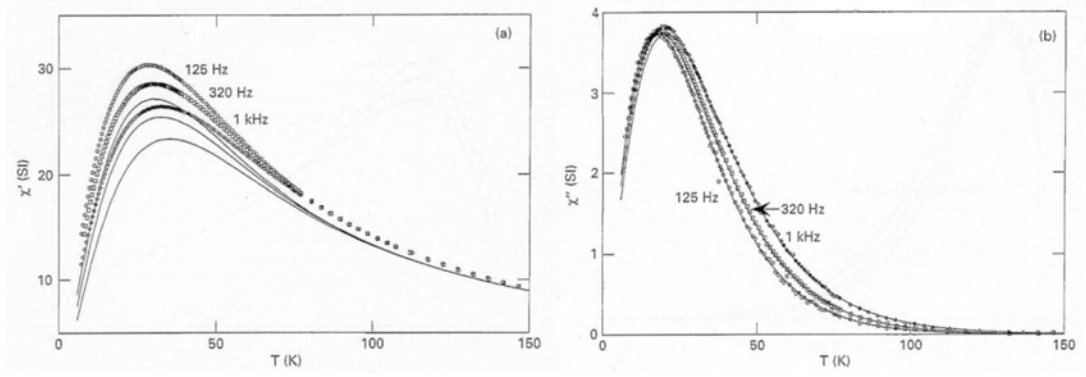
#### 2.4.2. $\chi_{AC}$

El comportamiento del sistema de partículas en un campo alterno es el caso más general, debido a que la  $\chi_{DC}$  es tan sólo un caso particular de  $\chi_{AC}$  para frecuencias cercanas a cero. Además cuando se trabaja con medidas en alterna aparece un elemento nuevo, un desfase de la imanación respecto al campo. La susceptibilidad tiene dos términos, uno asociado a la magnitud de la imanación de la materia  $\chi'$ , y otro asociado al retraso de dicha imanación respecto al campo,  $\chi''$ :

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (2.10)$$

En estas líneas se presenta un tratamiento de la susceptibilidad que no representa sino un enfoque diferente de las teorías ya existentes, con la intención de, a partir de unas condiciones iniciales, agilizar los desarrollos matemáticos requeridos para solucionar el problema propuesto (descripción de  $\chi_{AC}$ ), así como facilitar la comprensión de estas soluciones. Este enfoque se basa en la aproximación de los dos niveles de energía, es decir, cuando no se considera interacción entre las partículas. Esta aproximación ya ha sido utilizado como punto de partida en la elaboración de otros modelos tanto en *spin-glasses*<sup>2</sup>, como en conjuntos de partículas<sup>3</sup> (Figura 2.10<sup>4</sup>) y expresa la posibilidad de la partícula de

encontrarse en dos posiciones estables (dos mínimos de energía). A partir de aquí se realizan simplificaciones matemáticas de las expresiones de la barrera de energía bajo la condición de pequeños desplazamientos de la posición de equilibrio.



**Figura 2.10.** Parte real e imaginaria de la  $\chi_{AC}$  para distintas frecuencias de una distribución gamma de barreras de energía de las partículas ( $100\text{ K} < E_b < 1500\text{ K}$ ),  $K = 14.7\text{ kJ/m}^3$ ;  $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-10}\text{ s}$  (De Svedlindh et al.<sup>4</sup>).

Supongamos un conjunto de partículas del mismo tamaño con simetría axial como es el caso de la partícula mostrada en la Figura 2.9. Las direcciones de fácil imanación están orientadas de forma aleatoria y las denominaremos en función del ángulo ( $\psi$ ) que forma dicha dirección con el eje de referencia (eje Z) que haremos coincidir con la dirección del campo aplicado. En ausencia de campo externo la imanación de la partícula se encuentra formando un ángulo  $\psi$  o bien ( $\pi - \psi$ ) con el eje Z. Cuando se aplica un campo magnético  $H$ , la imanación pasa de  $\psi$  a  $\theta$  (o bien de  $\pi - \psi$  a  $\theta'$ ). Llamemos:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \psi - \theta \\ \varepsilon' &= (\pi - \psi) - \theta'\end{aligned}\tag{2.11}$$

Se aplica un campo magnético variable en el tiempo de frecuencia angular  $\omega$  y valor máximo  $H_0$  de la forma:

$$H = H_0 e^{i\omega t}\tag{2.12}$$

Supongamos que  $H_0$  es lo suficientemente pequeño para que la separación de la dirección de fácil imanación también sea pequeña y se pueda sustituir:

$$\begin{aligned}\sin \varepsilon &\approx \varepsilon & \sin \varepsilon' &\approx \varepsilon' \\ \cos \varepsilon &\approx \cos \varepsilon' \approx 1\end{aligned}\tag{2.13}$$

Bajo esta aproximación, la energía de la partícula (1.11) se puede expresar como:

$$E = K V \varepsilon^2 - \mu_0 M_s H V (\cos \psi + \varepsilon \sin \psi)\tag{2.14}$$

Aplicando la condición de equilibrio en el mínimo de energía  $\left(\frac{dE}{d\varepsilon} = 0\right)$  se obtiene:

$$\begin{aligned}\varepsilon = \varepsilon' &= \frac{H}{H_K} \sin \psi \\ H_K &= \frac{2K}{\mu_0 M_s}\end{aligned}\tag{2.15}$$

Supongamos que existen  $N$  partículas con cada orientación  $\psi$ . Al aplicar el campo  $H$ , las  $N$  partículas se distribuyen entre las dos orientaciones en las que hay equilibrio:  $n_{1,\psi}$  partículas formando un ángulo  $\theta_1 = \psi - \varepsilon$  con la dirección del campo aplicado y  $n_{2,\psi}$  formando un ángulo  $\theta_2 = (\pi - \psi) - \varepsilon'$  también respecto al campo aplicado ( $n_{1,\psi} + n_{2,\psi} = N$ ).

Llamemos  $M_{s,\psi}$  a la imanación de saturación del conjunto de  $N$  partículas que forman un ángulo  $\psi$  con la dirección del campo. La imanación de ese conjunto es:

$$\begin{aligned}M_\psi &= M_{s,\psi} \left( \frac{n_{1,\psi}}{N} \cos \theta_1 + \frac{n_{2,\psi}}{N} \cos \theta_2 \right) \\ M_\psi &= M_{s,\psi} [2n_{1,\psi} \cos \psi + N(\varepsilon \sin \psi - \cos \psi)]\end{aligned}\tag{2.16}$$

Cuando se aplica un campo alterno (2.12) de frecuencia  $\nu = \omega/2\pi$ , es de esperar que la imanación varíe también con la misma frecuencia y se pueda expresar como:

$$M_\psi = M_{0,\psi} e^{i(\omega t - \phi)}\tag{2.17}$$

$$n_{1,\psi} = n_{0,\psi} e^{i(\omega t - \varphi)} + A\tag{2.18}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \beta)}\tag{2.19}$$

Las ecuaciones (2.16) y (2.17) deben ser iguales. Para que esto suceda se han de cumplir dos condiciones:

$$\begin{aligned}2A = N &\Rightarrow A = \frac{N}{2} \\ \beta &= 0\end{aligned}\tag{2.20}$$

La primera condición implica que el sistema de partículas parte de un estado desimanado, es decir, la mitad de las partículas en un sentido de la dirección de fácil imanación y la otra mitad en el otro sentido. La segunda condición supone admitir que no existe desfase entre la variación del campo y la oscilación de la imanación alrededor de la dirección de fácil imanación. Es decir, la imanación de cada partícula responde de forma instantánea al campo externo.

Para completar el modelo, aún queda por describir el comportamiento de los dos niveles,  $n_{1,\psi}$  y  $n_{2,\psi}$ . Dicho comportamiento está definido por (2.18) y por la ecuación maestra (1.32) modificada para trabajar con número de partículas en vez de con probabilidades de ocupación:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{1,\psi}}{dt} &= -W_{12}n_{1,\psi} + W_{21}n_{2,\psi} \\ \frac{dn_{1,\psi}}{dt} &= -Wn_{1,\psi} + W_{21}N \\ W &= W_{12} + W_{21}\end{aligned}\tag{2.21}$$

Las frecuencias de transición entre niveles  $W_{12}$  y  $W_{21}$  fueron definidas por (1.33) (siendo  $f_0$  la inversa de la constante  $\tau_0$ ) y dependen de forma exponencial de la barrera de energía. Introduciendo los valores obtenidos en (2.14) y despreciando los términos cuadráticos ( $\varepsilon^2 \rightarrow 0$ ;  $\varepsilon H \rightarrow 0$ ) se obtiene:

$$\begin{aligned}\Delta E_{12} &= KV + \mu_0 M_s V H_0 \cos \psi e^{i\omega t} \\ \Delta E_{21} &= KV - \mu_0 M_s V H_0 \cos \psi e^{i\omega t} \\ W &\approx \frac{1}{\tau} \\ \tau &= \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}\end{aligned}\tag{2.22}$$

Bajo esta aproximación se obtienen los niveles de ocupación a través de sus parámetros:

$$n_{0,\psi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N c}{(\omega \tau)^2 + 1} \cdot \frac{\cos \psi}{\cos \varphi}\tag{2.23}$$

$$\tan \varphi = \omega \tau\tag{2.24}$$

$$c = \frac{\mu_0 M_s V H_0}{k_B T}\tag{2.25}$$

Si ahora se igualan de nuevo (2.16) y (2.17) introduciendo las condiciones (2.20) y las aproximaciones (2.15), (2.23), (2.24) y (2.25) se obtiene la imanación del conjunto de partículas cuyo eje de fácil imanación forma un ángulo  $\psi$  con la dirección de campo aplicado:

$$M_{0,\psi} e^{-i\phi} = \frac{M_{s,\psi}}{N} [2n_{0,\psi} e^{-i\varphi} \cos \psi + N \varepsilon_0 \sin \psi]\tag{2.26}$$

### Susceptibilidad real

A partir de (2.26) se puede obtener la parte real de la imanación y a partir de ella, la susceptibilidad dividiéndola por  $H_0$ :

$$M'_{0,\psi} = M_{0,\psi} \cos \phi = \frac{\mu_0 M_{s,\psi} M_s V H_0}{k_B T} \cdot \frac{1}{(\omega \tau)^2 + 1} \cdot \cos^2 \psi + \frac{\mu_0 M_{s,\psi} M_s H_0}{2K} \sin^2 \psi \quad (2.27)$$

$$\chi'_\psi = \frac{\mu_0 M_{s,\psi} M_s V}{k_B T} \cdot \frac{1}{(\omega \tau)^2 + 1} \cdot \cos^2 \psi + \frac{\mu_0 M_{s,\psi} M_s}{2K} \sin^2 \psi \quad (2.28)$$

Para hallar la susceptibilidad del conjunto de partículas tendremos que integrar sobre todas las orientaciones. Si usamos  $\langle \cos^2 \psi \rangle = 1/3$  y  $\langle \sin^2 \psi \rangle = 2/3$ , la susceptibilidad queda como:

$$\chi' = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T} \cdot \frac{1}{(\omega \tau)^2 + 1} + \frac{\mu_0 M_s^2}{3K} \quad (2.29)$$

En este punto es necesario hacer una puntualización relativa a la imanación de saturación, que aparece en ambos términos elevada al cuadrado. Sin embargo los dos productos que la componen tienen un origen diferente. Uno de ellos proviene del momento magnético de la partícula ( $m = M_s V$ ) que se introdujo en la ecuación de la energía de la partícula y hace referencia a la imanación de saturación del material masivo. El segundo producto aparece a consecuencia de la integración de las  $M_{s,\psi}$  sobre todas las posibles direcciones y su significado es el de la imanación de saturación del conjunto completo de partículas. Al igual que se hizo en la sección 1.2.2.1, parece más apropiado nominar a esta segunda imanación de saturación como  $M_s'$ . La relación entre ambas imanaciones de saturación la ofrece la fracción de volumen (porcentaje del espacio ocupado por las partículas),  $\rho$ , de la forma  $M_s' = \rho M_s$ . Así pues la susceptibilidad real de un conjunto de nanopartículas que ocupan una fracción  $\rho$  del espacio y que están constituidas por un material con una imanación de saturación en estado masivo  $M_s$  es:

$$\chi' = \frac{\mu_0 \rho M_s^2 V}{3k_B T} \cdot \frac{1}{(\omega \tau)^2 + 1} + \frac{\mu_0 \rho M_s^2}{3K} \quad (2.30)$$

Por último, si en lugar de tener un único tamaño de partículas, existe una distribución de tamaños  $g_v(V)$ , y llamamos  $\chi'(V)$  a la susceptibilidad de las partículas de tamaño  $V$ , la susceptibilidad real del conjunto de partículas es:

$$\chi' = \int_v \chi'(V) g_v(V) dV \quad (2.31)$$

### Susceptibilidad imaginaria

A partir de (2.26) se puede obtener la parte imaginaria de la imanación y, dividiéndola por  $H_0$ , la parte imaginaria de la susceptibilidad:

$$M''_{0,\psi} = M_{0,\psi} \sin \phi = \frac{\mu_0 M_{s,\psi} M_s V H_0}{k_B T \left[ \omega \tau + \frac{1}{\omega \tau} \right]} \cos^2 \psi \quad (2.32)$$

De nuevo, es necesario integrar sobre todas las direcciones para obtener:

$$M'' = \frac{\mu_0 \rho M_s^2 V H_0}{3 k_B T} \frac{1}{\left[ \omega \tau + \frac{1}{\omega \tau} \right]} \quad (2.33)$$

$$\chi'' = \frac{\mu_0 \rho M_s^2 V}{3 k_B T} \frac{1}{\left[ \omega \tau + \frac{1}{\omega \tau} \right]} \quad (2.34)$$

### Desfase

El ángulo  $\phi$  indica el desfase entre la imanación del conjunto de partículas y el campo variable y se expresa de la forma:

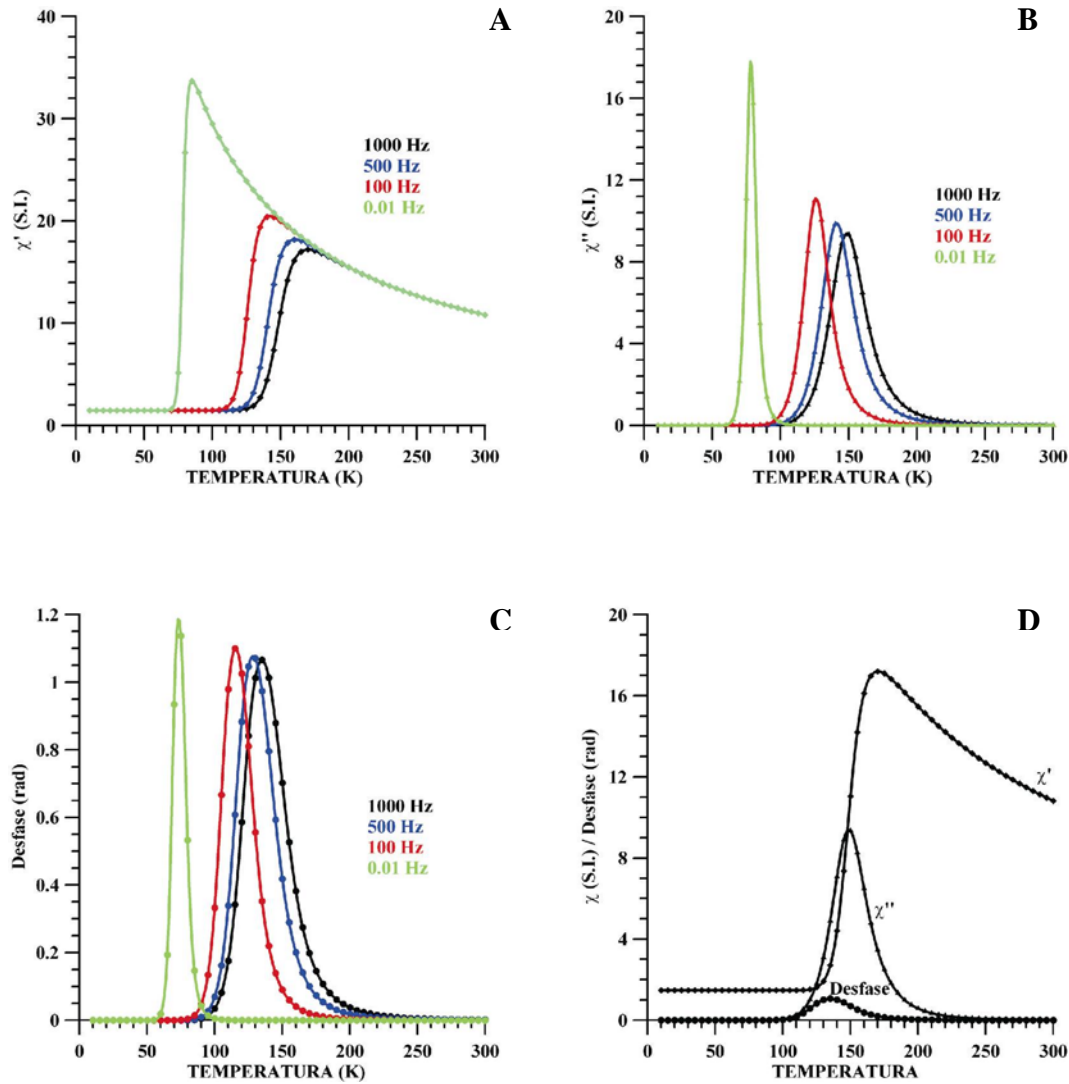
$$\tan \phi = \frac{\chi''}{\chi'} \quad (2.35)$$

#### **2.4.2.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO**

Este modelo refleja el comportamiento del conjunto de partículas frente a un campo de pequeña magnitud variable en el tiempo. El resultado es coherente con los modelos descritos en la literatura obtenidos mediante desarrollos diferentes. De hecho los factores que dependen de la frecuencia y el tiempo de relajación no difieren del modelo de Debye de la relajación dieléctrica para las componentes real e imaginaria de la permitividad. Ellos son los responsables del comportamiento del conjunto de partículas a cualquier frecuencia y temperatura.

La Figura 2.11 muestra los resultados obtenidos para un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro. En ella se observa el comportamiento general del sistema de partículas. Los apartados A, B, C son la susceptibilidad real, la imaginaria y el desfase en función de la temperatura para distintas frecuencias del campo. La Figura 2.11.D relaciona susceptibilidad

real, imaginaria y desfase para una misma frecuencia. En general, el conjunto de partículas presenta tres regiones con comportamientos diferenciados.

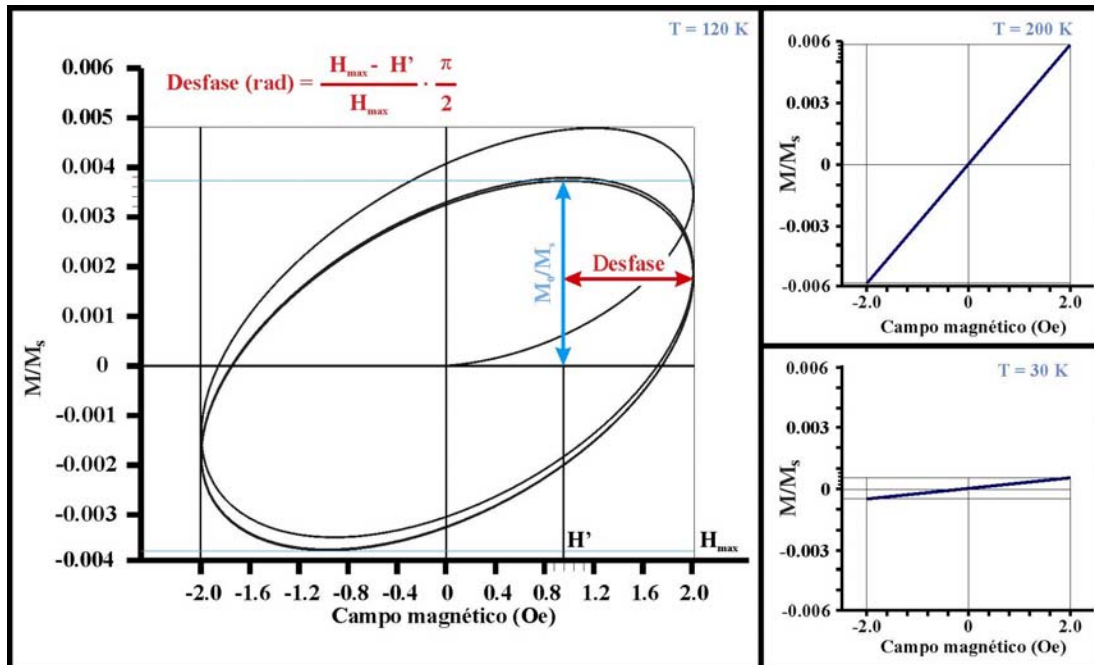


**Figura 2.11.** A) Susceptibilidad real. B) Susceptibilidad imaginaria. C) Desfase entre las componentes de la susceptibilidad. D) Susceptibilidad real, imaginaria y desfase a 1kHz. Todos los cálculos se hicieron para un conjunto de partículas de 10 nm de diámetro, utilizando los siguientes parámetros:  $M_s = 420$  kA/m  $K = 5 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> y  $\tau_0 = 10^{-9}$  s.

- Región de temperaturas bajas con desfase cero. En esta región la imanación del material se debe a oscilaciones de los momentos de las partículas alrededor de la dirección de fácil imanación. No se producen saltos entre los dos sentidos asociados a la dirección de fácil imanación, lo que implica una curva de imanación lineal y sin histéresis (Figura 2.12,  $T=30$  K). Por tanto no hay ni desfase ni componente imaginaria de la susceptibilidad. Si el material parte de un estado desimanado, la probabilidad de ocupación correspondiente a cada uno de los dos niveles de energía es 0.5 para todo el ciclo. En esta región el primer término de la expresión (2.29) se hace cero debido a que  $1/f_l(\omega, \tau)$  es prácticamente cero, por lo que la susceptibilidad real mantiene un valor

asociado al segundo término, el cual es inversamente proporcional a la constante de anisotropía e independiente de la frecuencia y del volumen de partícula. Este resultado coincide plenamente tanto con el modelo de temperaturas bajas en DC (la susceptibilidad es independiente de la frecuencia) descrito tanto en el apartado 2.4.1 como con el modelo SW.

- Región de temperaturas altas con desfase cero. Aquí existe energía térmica suficiente para vencer las barreras de energía y el momento de las partículas oscila entre las dos posiciones de equilibrio. Cuando el campo variable es cero, la probabilidad de ocupación de cada nivel es 0.5. Al aplicarse campo en un sentido, la probabilidad de ocupación del nivel relacionado con dicho sentido se ve favorecido. Esta variación en las probabilidades de ocupación provoca un considerable aumento de la susceptibilidad (Figura 2.12,  $T = 200$  K). En este rango de temperaturas,  $f_l(\omega, \tau) = 1$ , por lo que el primer término se convierte en la función de Langevin.
- Región con desfases distintos de cero. El modelo toma como hipótesis de partida que las partículas siguen de forma instantánea al campo en sus variaciones alrededor de la posición de equilibrio. No obstante, existe una región de temperaturas con desfases significativos asociados a una variación lenta de las probabilidades de ocupación de los dos niveles de energía, debido a que existe energía térmica suficiente para producir ciertos saltos, pero no para que se alcance el equilibrio térmico entre los dos niveles. De hecho, si se parte de un estado desimanado, son necesarios varios ciclos para que el



**Figura 2.12.** Imanación de un conjunto de partículas partiendo de un estado desimanado. Las curvas se han obtenido a partir de una simulación computacional para temperaturas de 30, 120 y 200 K, una frecuencia de 100 Hz, y los mismos parámetros que se han utilizado en la Figura 2.10.



sistema trace los ciclos siguiendo el mismo camino y se puedan medir susceptibilidades y desfases. La Figura 2.12 ( $T = 120$  K) muestra la rampa de subida desde un estado desimanado y los tres ciclos posteriores, obtenidos mediante una simulación computacional para describir una medida a 120 K con frecuencia de 100 Hz. Del tercer ciclo así obtenido (los sucesivos ya se superponen) se pueden extraer directamente el módulo de la susceptibilidad y el desfase respecto al campo y a partir de ellos sus componentes real e imaginaria.

#### **2.4.2.2. VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MODELO**

La gran ventaja del desarrollo expuesto es que a partir de un desarrollo matemáticamente simple se obtienen los resultados clásicos que definen el comportamiento del conjunto de partículas.

Como se expuso en la definición del modelo, es esencial utilizar campos pequeños. A lo largo del trabajo se están utilizando como parámetros de medida los valores  $K = 5 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> y  $M_s = 420$  kA/m. Con estos datos a partir de la expresión (2.15), cuando  $\psi = 90^\circ$  (el peor de los casos), para un campo de 10 Oe (796 A/m) se produce una separación de la dirección de fácil imanación  $\varepsilon = 0.24^\circ = 0.0042$  rad. Para este ángulo  $\cos \varepsilon = 0.99999$  y  $\sin \varepsilon = 0.0042$ . Este campo será tomado como valor límite para que la aproximación sea válida.

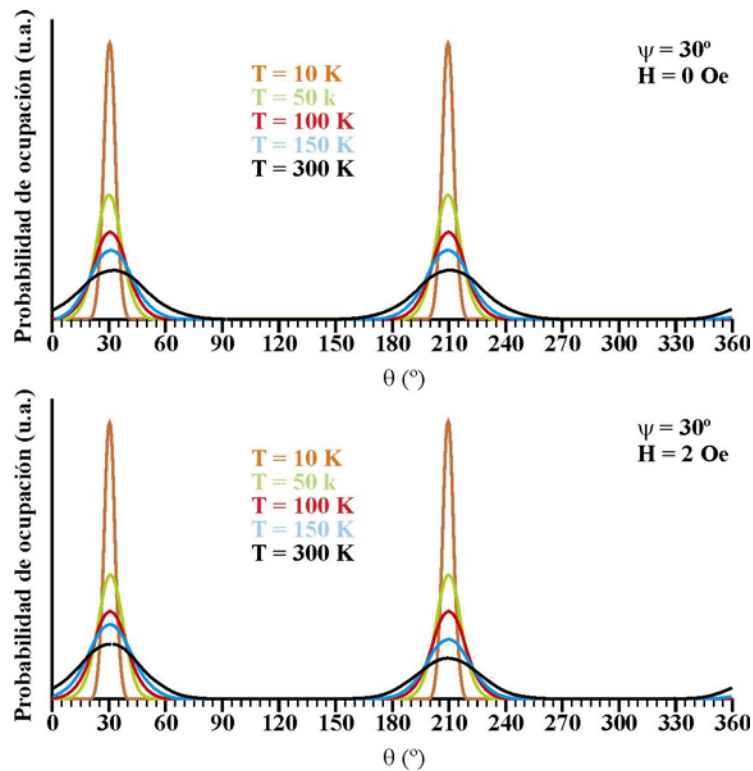
Por otra parte, una de las condiciones que se han impuesto ha sido que la imanación de cada partícula responde de forma inmediata al campo. Como todo sistema físico, cada partícula también presenta un tiempo de respuesta ante un campo externo. Este tiempo, está asociado a los fenómenos de relajación magnética. En los movimientos intrapozo de la imanación, entre los que se incluye la respuesta al campo externo, ese tiempo<sup>4</sup> es  $\tau_0$ , valor despreciable ( $10^{-9} - 10^{-11}$  s en la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) si se compara con la relajación interpozo, de tiempo característico  $\tau$ , y responsable de los fenómenos de imanación de los conjuntos de nanopartículas.

Las limitaciones del modelo las encontramos a temperaturas elevadas. En esta región es de esperar que la imanación se pueda describir mediante la función de Langevin. A partir de (2.29) y (2.34) el modelo especifica que a estas temperaturas no existe desfase entre imanación y campo y la susceptibilidad es igual a la susceptibilidad real, la cual se rige por la función de Langevin más un término constante, asociado a la anisotropía de las partículas, que aunque pequeño no es despreciable y es el responsable de la susceptibilidad a bajas temperaturas. Este término constante, como se indicó anteriormente, expresa la dificultad de separar la imanación de la dirección de fácil imanación debido a la anisotropía de las partículas y deja de tener sentido para temperaturas altas cuando la agitación térmica es capaz de vencer las barreras de energía.

La principal limitación del modelo es su imposibilidad para hacer desaparecer el término constante a altas temperaturas. La razón es que se considera la agitación térmica como causa de los saltos de la imanación entre los dos pozos de potencial asociados a los dos posibles estados de equilibrio (agitación térmica interpozo), pero no considera que ésta

puede provocar también un movimiento dentro de cada uno de ellos (agitación térmica intrapozo). El término constante de la susceptibilidad real hace referencia a separaciones de la posición de equilibrio dentro del pozo de potencial, y son las responsables de la susceptibilidad cuando no hay agitación térmica, pero quedan diluidas en la dispersión de estados de energía que se pueden producir dentro del pozo cuando se eleva la temperatura.

La Figura 2.13 muestra la probabilidad de que una partícula con una dirección de fácil imanación a  $30^\circ$  con la dirección del campo aplicado forme un ángulo  $\theta$  con dicho campo (proporcional a  $\exp(-(E_\theta - E_{min})/k_B \cdot T)$ ). Todas las gráficas se han representado aplicando la condición de que la probabilidad total de encontrar la imanación de la partícula en un ángulo cualquiera sea 1. Se puede observar que según aumenta la temperatura es menos probable encontrar la imanación en la posición de equilibrio favoreciendo otras orientaciones. Se puede observar asimismo en la gráfica que la altura de los picos entre 10 y 100 K es la misma haya o no haya campo aplicado, debido a que la agitación térmica no produce rotaciones irreversibles. En los dos picos restantes, la agitación térmica sí consigue vencer las barreras de energía y se observa una diferencia en la altura de los picos cuando se aplica un campo que favorece una de las dos posibles posiciones de equilibrio.



**Figura 2.13.** Probabilidad de que la imanación de una partícula con su eje de fácil imanación formando  $30^\circ$  con la dirección del campo magnético se encuentre en un ángulo  $\theta$  respecto el campo para distintas temperaturas y campos.

En las temperaturas bajas el origen de la imanación de un conjunto de partículas como ésta se debe a una ligera variación del ángulo de equilibrio, (no perceptible en la gráfica). En las temperaturas altas, la imanación se debe a la diferencia de altura entre los dos picos de probabilidad y la desviación de la posición de equilibrio que, aunque existente, es despreciable.

La agitación térmica intrapozo es la responsable del ensanchamiento de la curva de probabilidades de ocupación. Este ensanchamiento “difumina” el término constante de la susceptibilidad real. Una correcta formulación de dicho término debería incorporar un nuevo componente que dependa de la temperatura,  $\alpha(T)$ , que debería ser 1 cuando  $T = 0$  K y tender a 0 para temperaturas mayores que la de bloqueo.

**Referencias:**

---

<sup>1</sup> Blanco-Mantecón M; O'Grady K.; Grain size and blocking distribution in fine particle iron oxide nanoparticles; *J. Magn. Magn. Mat.*, 203, 50 (1999)

<sup>2</sup> de Rozario F.A.; Smith D.A.; Dipolar anisotropy and the critical behaviour of spin glasses in small AC fields; *J. Phys. F: Mat. Phys.*, 7, 439 (1997)

<sup>3</sup> Papusoi C.; Stancu Al; Dormann J.L.; The initial susceptibility in the FC and ZFC magnetisation processes; *J. Magn. Magn. Mat.*, 174, 236 (1997)

<sup>4</sup> Svedlindh P.; Jonsson T.; García-Palacios J.L.; Intra potential-well contribution to the AC susceptibility of a noninteracting nano-sized magnetic particle systems; *J. Magn. Magn. Mat.*, 169 323 (1997)

## **Capítulo 3**

### **Desarrollos experimentales**

---

#### **3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES**

#### **3.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES**

#### **3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS**

#### **3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

#### **3.5. SISTEMAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS MUESTRAS**

##### **3.5.1. Parámetros de Stokes**

##### **3.5.2. Coeficiente de absorción**

##### **3.5.3. Rotación de Faraday**

###### **3.5.3.1. Medidas en saturación**

###### **3.5.3.2. Medidas con campos bajos**

###### **3.5.3.3. Medidas en longitud de onda**

###### **3.5.3.4. Medidas DC en temperatura**

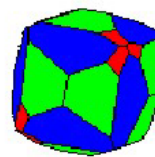
###### **3.5.3.5. Medidas AC en temperatura**

En los capítulos precedentes se han abordado diversos aspectos teóricos del comportamiento de un conjunto de nanopartículas magnéticas. Para completar este trabajo de investigación es necesario acompañar los desarrollos teóricos con otros experimentales que confirmen lo anteriormente expuesto. Estos desarrollos experimentales suponen en sí mismo uno de los objetivos planteados al iniciar este trabajo: el desarrollo de un sistema de medida eficaz, capaz de obtener parámetros magnéticos de un conjunto de nanopartículas utilizando métodos magnetoópticos.

Asimismo, la obtención de datos experimentales ha exigido una cierta preparación tanto de las muestras que se han de medir como de los dispositivos experimentales necesarios para hacerlo. En este capítulo se va a exponer la forma en que se ha realizado dicha preparación y se van a describir los montajes que ha sido necesario desarrollar para llevar a cabo la componente experimental de este trabajo.

### 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES

- **Cristalografía.** El óxido de hierro se presenta en la naturaleza bajo varias formas alotrópicas. La variedad  $\gamma$ , comúnmente llamada maghemita se caracteriza por tener estructura de espinela inversa. Cristaliza en el sistema cúbico, en la variedad isométrico – tetartoidal. Su grupo espacial es el P213 con un parámetro de red  $a = 8.339 \text{ \AA}$  y un volumen de la celda unidad  $579.89 \text{ \AA}^3$ . Se transforma de forma irreversible en la variedad  $\alpha$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Peso molecular:** 159.69 g. El 69.94 % del peso corresponde al hierro y el 30.06 % al oxígeno.
- **Densidad:**  $4.907 \text{ g/cm}^3$ .
- **Aspecto externo.** El mineral tiene una dureza 5 en la escala de Mohs. Es opaca con color marrón y brillo metálico. Rompe creando superficies semicurvas también de color marrón. Presenta textura granular en granito y otras rocas ígneas. También aparece de forma masiva en forma de cristales.



**Figura 3.1.** Estructura cúbica de la clase isométrica tetartoidal.

#### Propiedades magnéticas:

- **Temperatura de Curie.** Experimentalmente se ha encontrado que es 948 K, aunque los cálculos teóricos indican un valor de 1020 K.
- **Imanación de saturación:** 65 emu/g a 0 K. Este valor equivale a un momento medio por átomo de Fe de  $1.18 \mu_B$ .

- **Constante de anisotropía de primer orden:**  $K \approx -2.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ .
- **Tiempo de relajación:**  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ .
- **Tamaño crítico.** Todas las partículas con diámetros inferiores a 166 nm son monodominio.

Estos datos están referidos al material en estado masivo y todos presentan valores diferentes cuando el material se encuentra en forma de nanopartículas. Especialmente variable es el valor de la anisotropía, el cual se debe fundamentalmente a la contribución magnetocristalina cuando se encuentra en estado masivo y a la anisotropía superficial cuando se encuentra en forma de partículas con diámetro  $< 10 \text{ nm}$ .

### 3.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES

El material descrito antes, la maghemita, se ha dispuesto en una matriz transparente y no magnética. Este proceso se ha llevado a cabo por dos métodos diferentes: la síntesis de nanopartículas en los poros de una matriz llevada a cabo por medio del método sol-gel<sup>1</sup> y el encapsulamiento de nanopartículas en una matriz de vycor<sup>2</sup>. Estos trabajos han sido desarrollados por el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid, (Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Para preparar el óxido de hierro en una matriz de sílice por el método sol-gel, se ha añadido TEOS (tetraetilortosilicato) a una solución 1.5 M de una sal de hierro en etanol. Un tratamiento térmico a 45 °C durante una semana promueve la hidrólisis y condensación del TEOS para obtener un gel. El agua requerida para la reacción fue aportada por la sal. Finalmente el gel se calentó al aire hasta una temperatura de 400 °C para obtener las nanopartículas de óxido de hierro en la matriz. Las sales precursoras empleadas fueron de dos tipos:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

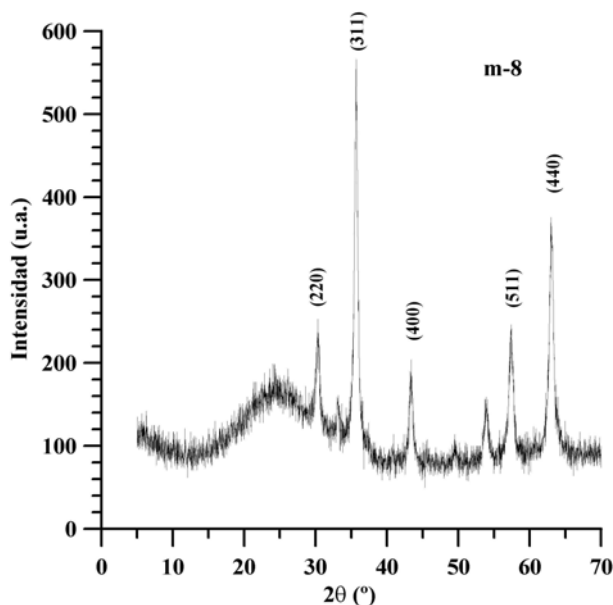
En el segundo método se utilizó como matriz un vidrio comercial (Vycor 7930 – Corning). Este vidrio se adquiere con forma de cilindro de 20 mm de diámetro, del cual se obtuvieron secciones de diversos espesores. Para preparar las muestras, varias de estas rodajas se empaparon durante diferentes tiempos en soluciones saturadas de sales de hierro: nitratos, citratos y propionatos. El vycor 7930 tiene poros interconectados. El vidrio poroso impregnado se secó a 50 °C durante dos días y a continuación se calentó durante una noche a 400 °C en aire para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los poros por descomposición de las sales. Las mayores concentraciones de hierro se consiguieron tras empapar el vycor durante 24 horas. Para elevar el contenido, se recurrió a una segunda impregnación tras calcinar las muestras y se redujeron a 360 °C en una atmósfera de  $\text{H}_2$  durante tres horas y en aire a 240°C otras tres horas. El resultado fueron las partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersas en la matriz.

El método sol-gel produce muestras frágiles, pero con una concentración de óxido de hierro controlada. El encapsulamiento en vycor es muy estable mecánicamente, pero la

concentración resultante es desconocida. En las medidas que se realizarán a lo largo del trabajo, las muestras obtenidas por el método sol-gel se nombrarán con el prefijo “m”, mientras que las encapsuladas en vycor se denominarán con el prefijo “v”.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se han realizado una serie de pruebas a un número significativo de muestras con el fin de determinar algunos de sus parámetros. Cabe destacar el análisis por rayos X (vemos un ejemplo en la Figura 3.2), realizado mediante un difractómetro Philips 1710, para determinar la fase del óxido de hierro y el tamaño medio de partícula, que se dedujo a partir del espesor a mitad de altura del pico de reflexión (311) utilizando la ecuación de Scherrer. En el caso de las muestras con las partículas más pequeñas, los rayos X no aportaban suficiente resolución y hubo que recurrir a la espectroscopía Mössbauer.



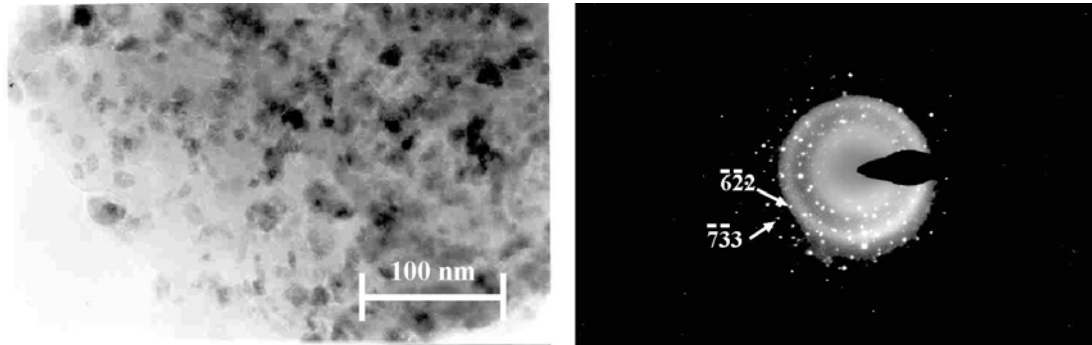
**Figura 3.2.** Diagrama de difracción de RX de la muestra m-8 (realizado ICM-SCIC).

También se realizaron pruebas de microscopía electrónica tanto de transmisión como de barrido a un número significativo de muestras.

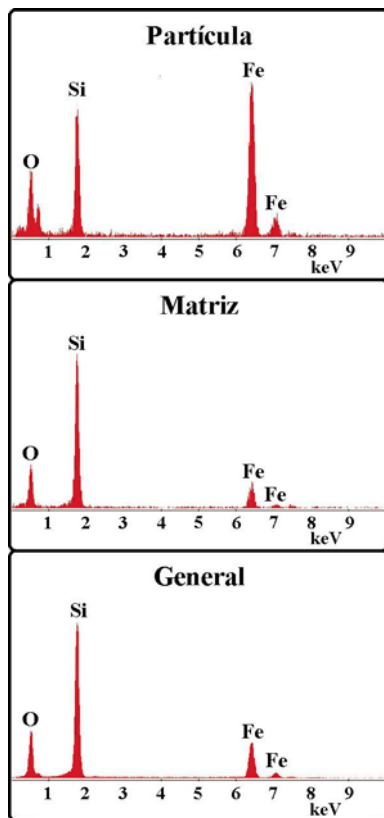
El dato más inmediato que se puede obtener de la microscopía de transmisión, a partir de la observación directa de las imágenes es el tamaño de partícula, pero no es el único. También se puede apreciar que, como se ha supuesto en los modelos teóricos, las partículas son aproximadamente esféricas. El tono más claro o más oscuro de las partículas indica la orientación de su red cristalográfica respecto al haz de electrones incidentes. Como ejemplo, la Figura 3.3 muestra una imagen de la muestra m-46. En ella se puede apreciar el



grado de homogeneidad en la dispersión de las partículas. La micrografía de m-46 nos ofrece un ejemplo de partículas en contacto, lo que evidencia un cierto grado de interacción entre ellas.



**Figura 3.3.** A la izquierda se muestra una imagen de m-46 obtenida mediante técnicas TEM con 322 000 aumentos. A la derecha, un diagrama de difracción de electrones obtenido por técnicas TEM en la muestra m-78.

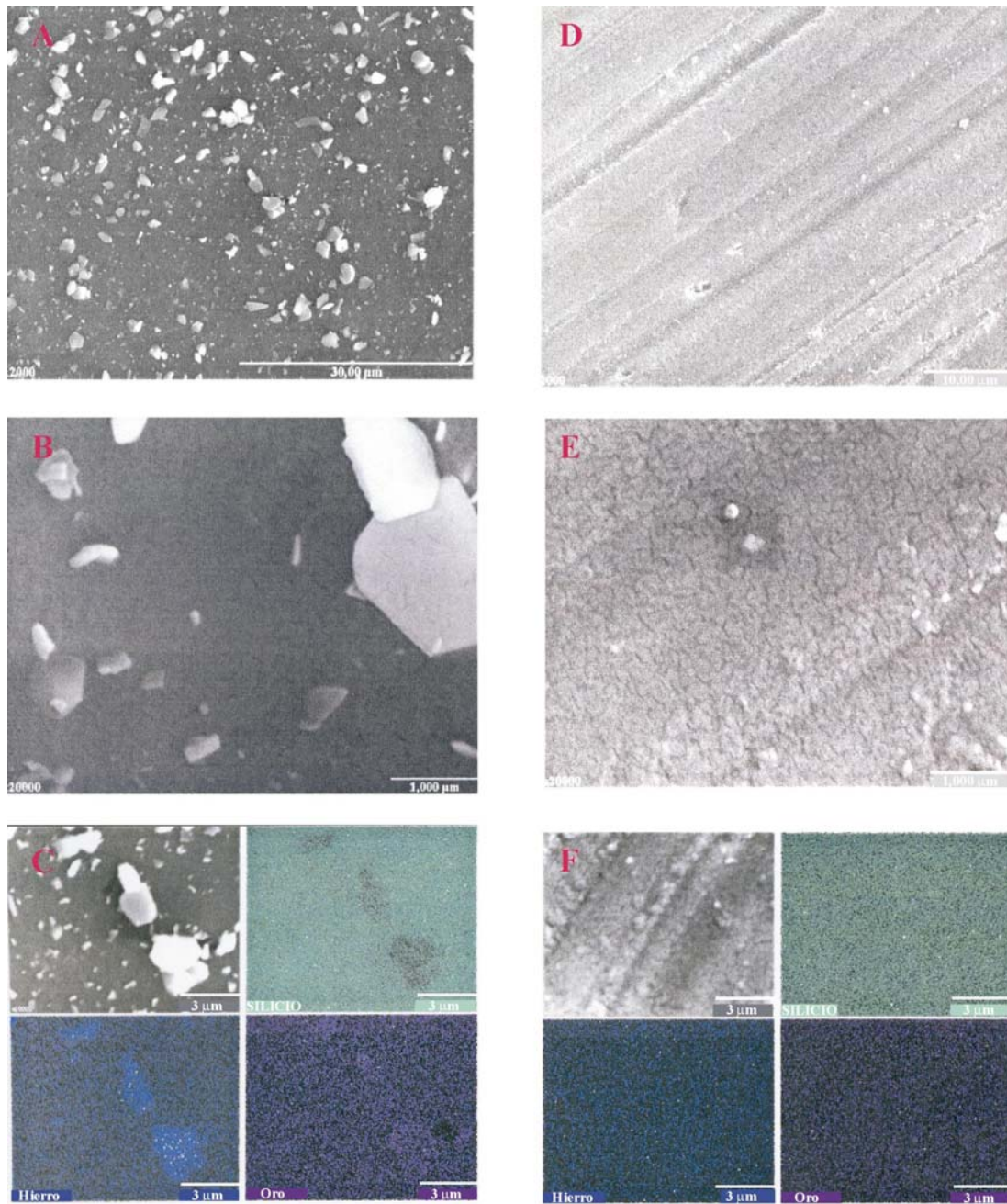


**Figura 3.4.** Análisis químico de diversas partes de la muestra m-78.

La difracción de electrones en la red cristalina de las partículas permite apreciar la estructura cristalográfica y el parámetro de red. La parte derecha de la Figura 3.3 es un patrón de difracción realizado sobre m-78.

La microscopía de transmisión también permite realizar análisis químico tanto de partículas individuales como de la matriz. La Figura 3.4 es un ejemplo del análisis de componentes realizados en diversas partes de una muestra (m-78): centrando el haz de electrones en una partícula, centrando el haz en la matriz y, por último, con menos aumentos y una visión global que incorpore matriz y partículas.

Las técnicas de microscopía de barrido, por el hecho de realizarse sobre la superficie de los materiales estudiados y alcanzar menos aumentos que las técnicas de transmisión, no son las más adecuadas para obtener información fundamental de las partículas. No obstante, su aplicación puede revelar aspectos importantes de las muestras que contribuirán a aumentar la precisión de los datos obtenidos. Para ello, veamos la Figura 3.5 que contiene 6 imágenes obtenidas mediante técnicas SEM.



**Figura 3.5.** Imágenes obtenidas mediante técnicas SEM de las muestras m-46 (A, B y C) y m-8 (D, E y F) con 2000 (A y D) y 20 000 (B, C, E y F) aumentos.

La Figura 3.5 hace referencia a dos muestras, la m-46 y la m-8, de las cuales una se introdujo en resina (m-8) y se pulió según el proceso que se expone en la próxima sección y la otra (m-46) se entregó para su observación sin ningún tipo de manipulación, directamente desde el proceso de fabricación.

Las imágenes A y B revelan una serie de partículas con tamaños de varios cientos de nanómetros y en algunos casos incluso de micras. En cambio, D y E, obtenidas sobre la

muestra pulida delatan la desaparición de estas partículas y tan sólo se hace patente el rayado producido por el pulido de tamaño micrométrico.

Por último, C y F reflejan el análisis realizado con estas técnicas para la detección de Si y Fe en la región examinada (el Au se añade en una preparación específica destinada a la realización de la observación con el microscopio de barrido). Dicho análisis confirma la presencia de Fe y la ausencia de Si en estas partículas “grandes”. En cambio el análisis indica la homogeneidad en la distribución del sílice y el hierro en las muestras pulidas.

Parece evidente que en la obtención del material se forma el óxido de hierro en el interior de los poros de la matriz y también quedan adheridas a su superficie partículas del mismo óxido que crecen sin la restricción de tamaño que suponen los poros. El pulido superficial elimina esta partículas micrométricas.

En muestras con grosores en el entorno de 0.3 mm, partículas superficiales como las observadas pueden suponer hasta un 2% de un material que ya no es monodominio, y por lo tanto, sus mecanismos de imanación se deben al movimiento de paredes y no a las rotaciones irreversibles de la imanación de las partículas. Esta cantidad de material puede llegar a ser significativa en el caso de medida de parámetros como remanencias o campos coercitivos, que desaparecerían tan sólo cuando se alcance la temperatura de Curie y no en la temperatura de bloqueo, lo que puede acarrear cierta confusión en el análisis de datos.

### **3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

El estudio magnetoóptico por transmisión exige una cierta preparación de los materiales. Debido al coeficiente de absorción de los compuestos se hacen imprescindibles espesores menores de 1 mm, superficies pulidas y caras planoparalelas. Los métodos de obtención de los materiales determinan la geometría de éstos y por tanto los procesos que han de sufrir para poder cumplir estas condiciones.

#### **Preparación de las muestras fabricadas por el método sol-gel**

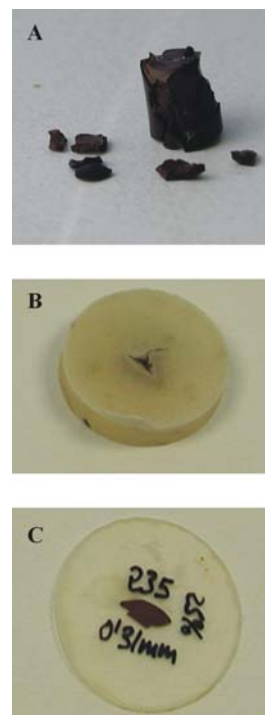
El material recibido para su estudio presentaba una forma similar a la del recipiente en el cual se había sintetizado (Figura 3.6 A) generalmente tubos cilíndricos de vidrio (botes de laboratorio), por lo que las muestras entregadas exhibían esta forma con alturas entre 5 y 15 mm. Este tamaño es demasiado grande para realizar medidas en transmisión, por lo que fue necesario el fraccionamiento de las muestras. Debido a la extrema fragilidad del material se hizo imprescindible su recubrimiento mediante resinas transparentes como paso previo a cualquier tipo de manipulación (Figura 3.6 B). Una vez recubiertas, se procedió al pulido de la muestra y la resina utilizando diversos papeles de lija con tamaños de grano en disminución hasta un acabado con lija de agua de 0.3  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (Figura 3.6 C). Este proceso confería al material una forma de rodaja de unos 20 mm de diámetro con el

material rotador en el centro ocupando un región aproximadamente entre 4 y 20 mm<sup>2</sup>, y todo ello con un grosor entre 0.2 y 1 mm. Todos los sistemas de medida que se montaron posteriormente se diseñaron en función de esta geometría.

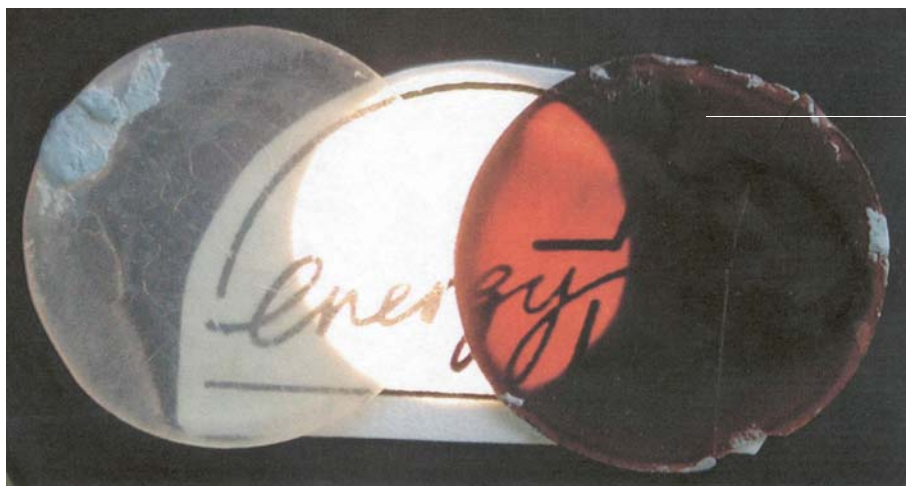
Las muestras presentaban muy poca tolerancia al pulido. Este proceso descubre numerosas grietas presentes en el interior de la muestra y crea otras nuevas. Asimismo también se producen desprendimientos de porciones de material. Esta irregularidad provocó la incorporación a los portamuestras de los diferentes sistemas de medida de un diafragma con el objeto de seleccionar un área de estudio con el menor número posible de defectos.

### Preparación de las muestras en vycor

En este grupo se parte de una matriz de vycor ya formada, y en su interior se producen las reacciones de sintetización de las partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Para facilitar el tratamiento posterior, la barra original de vycor se cortó previamente en rodajas de espesores entre 0.25 y 1 mm. Así, tras las reacciones de formación del óxido en los poros, tan sólo se hizo necesario un pulido para afinar las superficies.



**Figura 3.6.** Muestras fabricadas por el método sol-gel: A) tras la fabricación; B) inmersa en resina y endurecida; C) pulida y dispuesta para medir.



**Figura 3.7.** A la izquierda se ve un blanco de vycor. A la derecha aparece una muestra ya con partículas (v-7). Su alto grado de transparencia es indicador de una baja concentración de partículas.

Este grupo presenta un comportamiento mecánico mucho mejor que el realizado por el método sol-gel. Por otra parte, todas las muestras obtenidas exhiben cierta inhomogeneidad, posiblemente debido a imperfecciones en la matriz. La Figura 3.7 es un ejemplo de la matriz sin partículas (blanco de vycor) y con ellas (v-7). El alto grado de transparencia de la muestra es fruto de la baja concentración de partículas (respecto a las muestras de sol-gel estudiadas). La Figura 3.8 corresponde a la muestra v-13 iluminada con luz blanca. Pueden apreciarse las inhomogeneidades anteriormente comentadas. Éstas también aparecen en la matriz blanca y en v-7.



**Figura 3.8.** Muestra v-13 iluminada con luz blanca.

### 3.5. SISTEMAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS MUESTRAS

De cara a conseguir el objetivo final que supone la obtención de parámetros magnéticos de las muestras mediante métodos magnetoópticos se realizaron diferentes experimentos con características bien diferenciadas (Figura 3.9). Para ello ha sido necesario el desarrollo de diversos montajes experimentales, de tipo óptico y de tipo magnetoóptico.

Se han obtenido parámetros de Stokes y coeficientes de absorción utilizando desarrollos clásicos que no presentan innovaciones. Tal vez el elemento mas “extraño” en este sentido sea el hecho de utilizar un LED de infrarrojos como fuente de luz en la obtención de los parámetros de Stokes.

En cambio, los montajes magnetoópticos dedicados a obtener la rotación de Faraday han exigido desarrollos experimentales específicos adecuados, por una parte a la geometría de las muestras que se han estudiado, y por otra a las diversas condiciones en las que se han planteado los experimentos.

A continuación se hace una clasificación de los montajes experimentales utilizados y se hace un repaso de las características de cada uno de ellos, de sus componentes y las calibraciones que se ha practicado para asegurar unos resultados fiables:



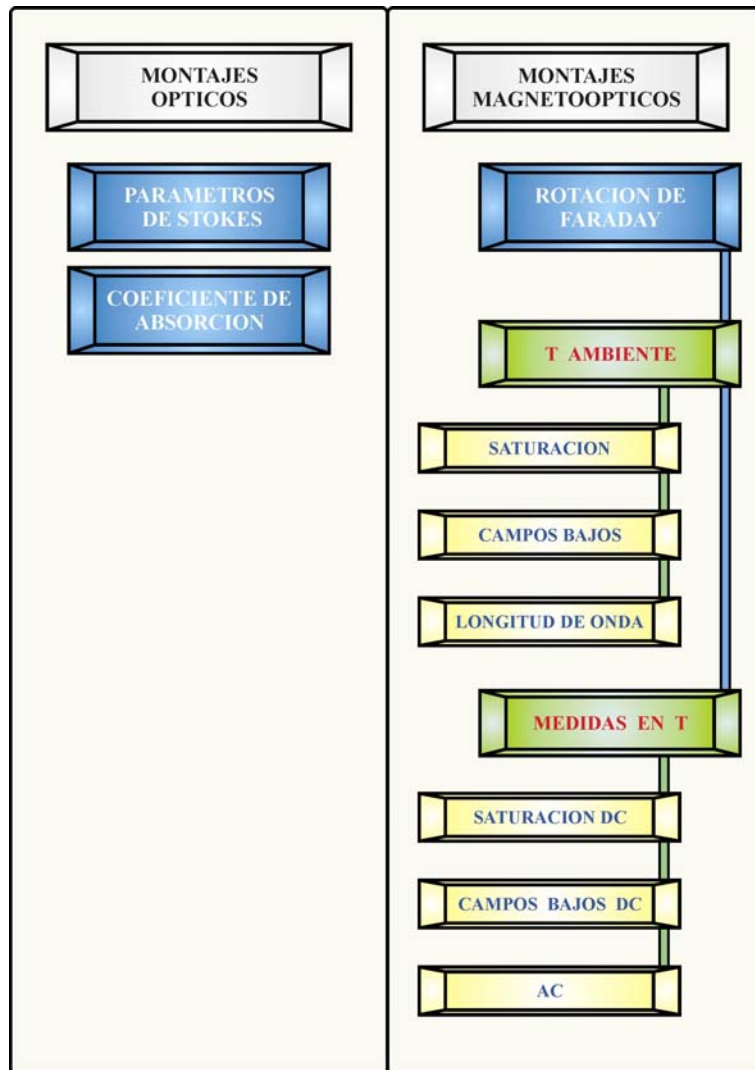


Figura 3.9. Esquema de los montajes experimentales realizados.

### 3.5.1. PARÁMETROS DE STOKES

El sistema experimental utilizado emplea un haz de luz linealmente polarizado. La calidad de la polarización es importante a la hora de extraer resultados de dicho haz. Si un cierto grado de despolarización o de eliptización de un haz inicialmente polarizado linealmente no varía el giro de la polarización obtenido, sí puede afectar drásticamente la precisión de la medida y por tanto la resolución del instrumento. Por ello se deberán obtener los parámetros de Stokes de las distintas muestras y prestar especial atención al grado de polarización de la luz que las atraviesa para utilizarlo como criterio seleccionador de los ejemplares sobre los que se centrarán los estudios.

Un haz de luz se puede representar mediante la proyección de su campo eléctrico sobre dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación (supongamos que ésta es el eje  $z$ ):

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0x} \cos [(k z - \omega t) + \delta_x] \\ E_y &= E_{0y} \cos [(k z - \omega t) + \delta_y] \\ \delta &= \delta_y - \delta_x \end{aligned} \quad (3.1)$$

El estado de polarización de un haz de luz se describe mediante 4 números llamados parámetros de Stokes:

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \\ S_1 &= \langle E_{0x}^2 \rangle - \langle E_{0y}^2 \rangle \\ S_2 &= \langle 2E_{0x}E_{0y} \cos \delta \rangle \\ S_3 &= \langle 2E_{0x}E_{0y} \sin \delta \rangle \end{aligned} \quad (3.2)$$

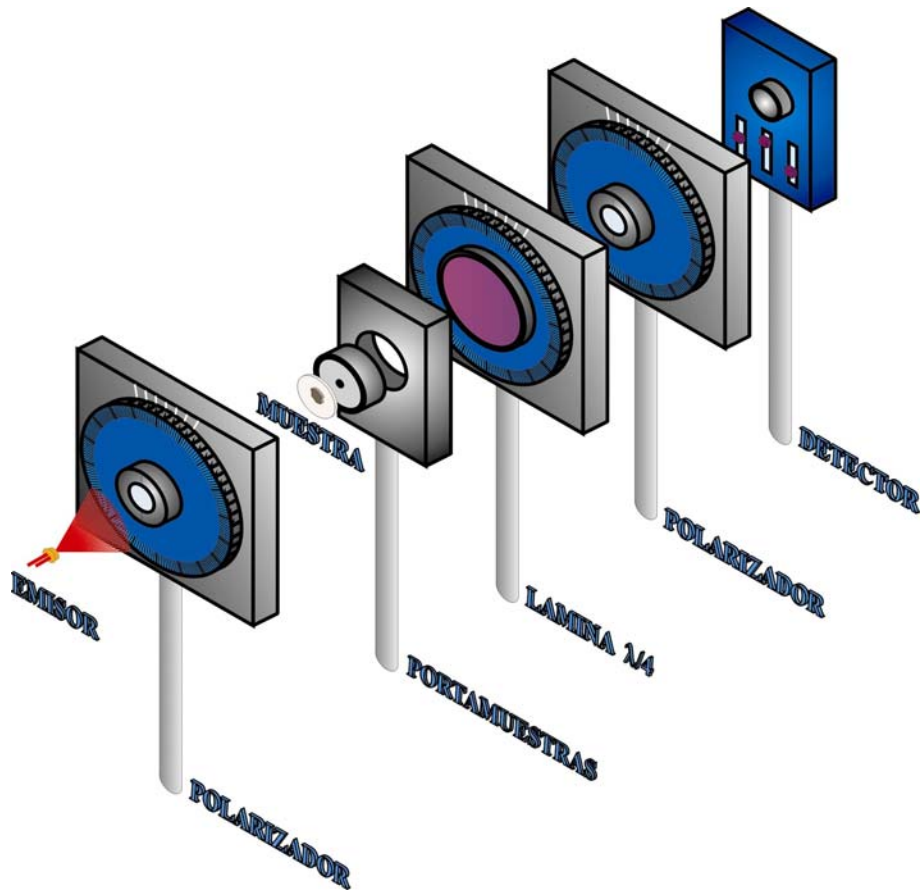
Cuando el haz de luz está completamente polarizado se cumple que:  $S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ . El grado de polarización del haz de luz se define como:

$$\text{Grado de polarización} = \frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{S_0^2} \quad (3.3)$$

El grado de polarización es 1 para la luz completamente polarizada y 0 para la luz completamente despolarizada. Con el objeto de normalizar los parámetros de Stokes se dividen los cuatro parámetros por la irradiancia total del haz,  $S_0$ . Los parámetros resultantes configuran los llamados vectores de Stokes que indican la polarización de la luz y son:

- $I$ : irradiancia normalizada del haz (siempre vale 1)
- $Q$ : tendencia a un estado linealmente polarizado horizontal o vertical.  $Q = 1$  indica un haz horizontalmente polarizado;  $Q = -1$  indica un haz verticalmente polarizado.
- $U$ : tendencia a un estado linealmente polarizado a  $\pm 45^\circ$ .  $U = 1$ : haz linealmente polarizado a 45 grados respecto del estado horizontal.  $U = -1$ : haz linealmente polarizado a -45 grados respecto del estado horizontal.
- $V$ : tendencia a un estado circularmente polarizado.  $V = 1$  indica un haz de luz circularmente polarizado a derechas y  $V = -1$  indica un haz de luz circularmente polarizado a izquierdas.

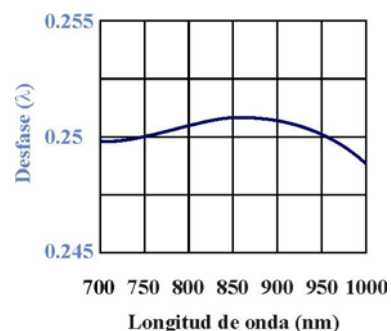
Para caracterizar el estado de polarización del haz luminoso tras atravesar la muestra se ha realizado un montaje con dos polarizadores y una lámina de cuarto de onda, colocadas según se indica en la Figura 3.10.



**Figura 3.10.** Esquema del montaje realizado para obtener los parámetros de Stokes de las distintas muestras.

Los elementos utilizados han sido:

- ❑ **Emisor:** LED Hitachi tipo 8811 con su máximo de emisión en  $\lambda_p = 810$  nm y un ancho espectral  $\Delta\lambda = 49$  nm ( $0.5 I_{max}$ ).
- ❑ **Polarizadores:** en ambos casos (Figura 3.10) se utilizaron polarizadores Glan Thompson de calcita CVI Laser Optics modelo CLPG 10.0-670-1064. Presenta una eficiencia en transmisión  $T > 95$  % y una relación de extinción entre ejes  $5 \times 10^5 : 1$ .
- ❑ **Lámina cuarto de onda:** se utilizó una lámina acromática en el rango 700 – 1000 nm modelo ACWP-700-1000-10-4 de CVI Laser Optics, fabricado a partir de un sustrato de cuarzo y  $MgF_2$ . Su desfase espectral se indica en la Figura 3.11.
- ❑ **Detector:** Modelo 1621 de New Focus.



**Figura 3.11.** Desfase espectral de la lámina cuarto de onda.



### Método de medida.

Para obtener los parámetros de Stokes se ha obtenido el valor de la irradiancia que atraviesa el sistema en cuatro situaciones distintas. Tras fijar la posición del primer polarizador, las cuatro medidas se realizan con las siguientes configuraciones:

1.  $I_0$ . Eje de transmisión del 2º polarizador paralelo al eje de transmisión del 1º. La lámina  $\lambda/4$  con uno de sus ejes paralelo al eje de transmisión del primer polarizador.
2.  $I_1$ . Eje de transmisión del 2º polarizador perpendicular al eje de transmisión del 1º. La lámina  $\lambda/4$  con uno de sus ejes paralelo al eje de transmisión del primer polarizador.
3.  $I_2$ . Eje de transmisión del 2º polarizador formando  $45^\circ$  con el eje de transmisión del 1º. La lámina  $\lambda/4$  con uno de sus ejes paralelo al eje de transmisión del primer polarizador.
4.  $I_3$ . Eje de transmisión del 2º polarizador formando  $45^\circ$  con el eje de transmisión del 1º. La lámina  $\lambda/4$  con uno de sus ejes formando  $45^\circ$  con el eje de transmisión del primer polarizador.

Los parámetros de Stokes se hallan directamente a partir de estas irradiancias:

$$\begin{aligned} S_0 &= 2 \cdot I_0 \\ S_1 &= 2 \cdot I_1 - 2 \cdot I_0 \\ S_2 &= 2 \cdot I_2 - 2 \cdot I_0 \\ S_3 &= 2 \cdot I_3 - 2 \cdot I_0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Para hallar los componentes del vector de Stokes,  $I$ ,  $Q$ ,  $U$  y  $V$ , se dividen los cuatro parámetros por la irradiancia  $S_0$ . A partir de estos vectores se obtiene la orientación del ángulo de polarización del haz luminoso, la eliptización que sufre y su grado de polarización.

El montaje se ha realizado utilizando una lámina de cuarto de onda optimizada para trabajar en un rango espectral comprendido entre 700 y 1000 nm. No obstante, en la región utilizada por el LED (730 – 900 nm) existen diferentes retardos con valores comprendidos entre  $0.2498 \cdot \lambda$  y  $0.2508 \cdot \lambda$ . Concretamente, en el máximo de emisión de LED, a 811 nm, el desfase entre los ejes de la lámina es de  $0.2505 \cdot \lambda$ . Conviene, pues, comprobar como esta desviación del comportamiento previsto para  $0.25 \cdot \lambda$  va a afectar nuestros resultados experimentales.

El desfase producido por la lámina entre las componentes X e Y del haz de luz a 811 nm es de  $\pi/1.996$  rad ( $90.18^\circ$ ) en lugar de los  $\pi/2$  ideales para los que se han realizado los cálculos de transformación de irradiancias a parámetros de Stokes. Esto supone que hay

0.18° de desfase que se atribuyen al haz incidente y que suponen un error en la estimación de su estado de polarización.

El desfase de los componentes afecta a los parámetros  $S_2$  y  $S_3$  (expresión (3.2)) y una variación de 0.18° produce un efecto desigual según el desfase real del haz incidente. Para un haz linealmente polarizado, el error introducido por la lámina supone una variación del 0.0005% en el valor de  $S_2$  y  $S_3$ , mientras que para un haz con un desfase  $\pi/4$  entre las componentes (máximo error posible) la variación introducida es del 0.31%.

Si hacemos este cálculo sobre el espectro completo de emisión del LED (se ha calculado en 18 longitudes de onda separadas 10 nm) y se realiza un promedio pesado con la emisividad en la  $\lambda$  correspondiente, se obtiene que los errores introducidos por la lámina cuarta de onda en los parámetros  $S_2$  y  $S_3$ , oscila entre dos valores extremos de 0.00055 % y 0.31 %, correspondiente respectivamente a un desfase cero y a un desfase  $\pi/4$  de las componentes del haz incidente en la lámina.

El error en el desfase introducido por la lámina afecta al estado de polarización del haz, pero no al ángulo de inclinación de éste, que depende de las amplitudes del haz luminoso en los ejes X e Y.

### **3.5.2. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN**

El coeficiente de absorción de los materiales en cuestión se midió tan sólo en el rango del infrarrojo cercano y el visible utilizando dos métodos diferentes:

- Espectrorradiómetro de Instrument System OSA 320. Este instrumento utiliza como emisor una fuente de luz blanca. Los espectros de absorción se obtuvieron en el intervalo entre 600 y 850 nm, que corresponde a la región en la que se estudió la rotación de Faraday.
- Con mediciones in situ en el equipo de medida de la rotación de Faraday diseñado por nosotros (Apartado 3.5.3).

El primer método, basado en un espectrorradiómetro comercial es el más indicado para la obtención de coeficientes de absorción del material. El objetivo del segundo método fue, por una parte, comprobar la eficiencia óptica del sistema de medida de la rotación de Faraday para las distintas longitudes de onda de forma global (conjunto de emisor, fibras ópticas, polarizadores, muestra, detector, acoplamientos, etc...) y, por otra parte, poder determinar con la mayor exactitud posible la figura de mérito de cada medida. Las muestras estudiadas presentaban irregularidades, por lo que se seleccionaron las regiones más homogéneas mediante un diafragma. Este método de medida de la absorción permitió realizar el estudio de transmitancia y el de rotación en una misma región del material sin necesidad de mover la muestra.

### 3.5.3. ROTACIÓN DE FARADAY

La determinación de la rotación de Faraday es el experimento central de todas nuestras investigaciones. Se ha procedido a su medición bajo diversas condiciones, por lo que se han debido realizar diferentes montajes. Todos ellos presentan dos aspectos comunes: se ha de crear un campo magnético en la región donde se sitúa la muestra y ha de hacerse pasar un haz de luz linealmente polarizado y paralelo al campo aplicado a través de ella.

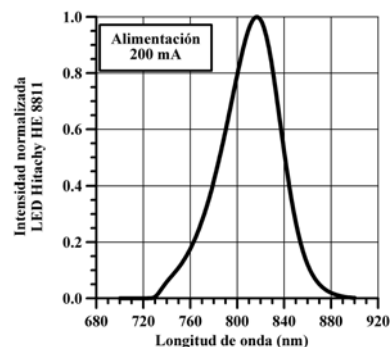
Se han realizado cinco configuraciones experimentales diferentes, encaminadas a poder alcanzar la saturación magnética de las muestras, a medir rotaciones producidas por campos bajos, a tener la capacidad de seleccionar una longitud de onda, a poder medir en un amplio rango de temperaturas y por último a realizar medidas AC. A continuación se exponen las características de cada uno de estos montajes.

#### 3.5.3.1. MEDIDAS EN SATURACIÓN

##### Componentes del sistema de medida.

Para alcanzar la saturación de las nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es necesario aplicar campos cercanos a 10 kOe. Para poder conseguir dichos campos se hace imprescindible el concurso de un electroimán. Con este instrumento se realizó el montaje que se muestra en la Figura 3.13 y que consta de las siguientes partes:

- ❑ **Emisor de luz (1).** Se utilizó un modelo 8811 de Hitachi. Su espectro de emisión es el indicado en la Figura 3.12. El ancho de la curva y el máximo de emisión es función de la corriente de alimentación. Todas las medidas se realizaron alimentando el LED a 200 mA. Para esta intensidad, el máximo se situó en 815 nm y el ancho a mitad de altura es de 49 nm.
- ❑ **Pieza polar de entrada (2).** Para poder llevar la luz hasta la muestra se practicó un taladro de 3.5 mm de diámetro en su eje y se rellenó con un mazo de **fibra óptica de vidrio** (3) de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro del núcleo y 53  $\mu\text{m}$  de revestimiento, fijada mediante una resina óptica al taladro de la pieza polar. Una vez curada la resina se pulieron los extremos del mazo de fibra óptica. El LED (1) se situó directamente sobre ella (figura 3.13.B).
- ❑ **Polarizador de entrada (4).** Se montó un polarizador de infrarrojos de pyrex (Polarcor de Corning Glass con una relación de extinción entre ejes de 500:1) sobre un soporte de PVC, el cual se fijó sobre la pieza polar de entrada (Figura 3.13.C).



**Figura 3.12.** Espectro de emisión del led HE 8811.

- ❑ Material rotador de Faraday. Las muestras se situaron sobre un **portamuestras** (5) con aberturas de diferentes diámetros (Figura 3.13.D) practicadas con el fin de seleccionar tan sólo una región de la muestra. Este portamuestras se equipó con un sistema posicionador con tres grados de libertad (6).
- ❑ El segundo polarizador o **analizador**, del mismo tipo que el polarizador de entrada, necesitaba tener capacidad de giro. Para ello se montó sobre un rotador (7) especialmente modificado para poder acoplarse sobre la segunda pieza polar del electroimán. Dicha pieza incorporaba una palanca para facilitar el giro (8), un ajuste fino (9) y una escala graduada (Figura 3.13.E) con un nonius (10) de 5' de arco de precisión.
- ❑ **La segunda pieza polar** (11) también se perforó en su eje y se rellenó con fibras ópticas. A la salida de éstas (figura 3.13.F) se dispuso un acoplador (12) con el fin de poder conducir la luz mediante una fibra óptica (13) (de vidrio de 1.5 mm de diámetro del núcleo) hasta el detector.
- ❑ Alrededor de las piezas polares estaban situados los **arrollamientos** (14) con capacidad de refrigeración (15).
- ❑ El campo creado por el electroimán se midió mediante una **sonda Hall** (16), modelo F.W. Bell Series 9950 (precisión: 1 mG).
- ❑ La corriente de alimentación de las bobinas del electroimán se generó con una fuente de alimentación HP 6655 A (4 A y 120 V con una precisión de 0.1 mA).
- ❑ El detector fue el medidor de potencia óptica HP 8153 A. Este instrumento tiene un rango de detección de pW a mW. Ofrece una sensibilidad a fondo de escala de  $1:10^4$ .
- ❑ Todos los instrumentos externos (fuente de alimentación, medidor de potencia óptica y sonda Hall) se controlaron mediante un programa de control desarrollado con la aplicación Labview especialmente diseñada para el manejo del sistema de medida así como para el posterior análisis de los resultados. Esta aplicación permitió la automatización del sistema.

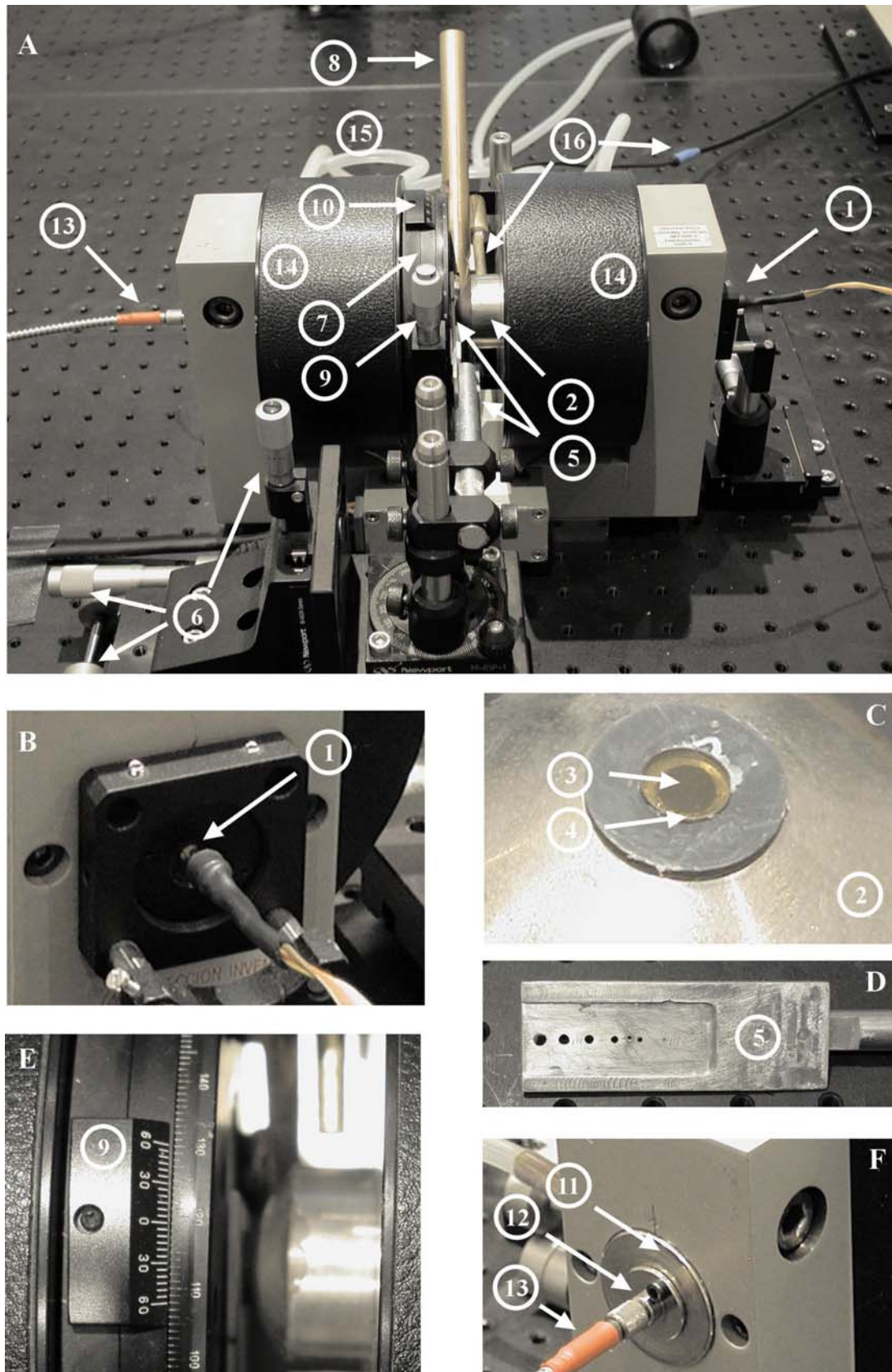


Figura 3.13. Montaje experimental para la medida del efecto Faraday en saturación.

### Medida de la rotación de Faraday

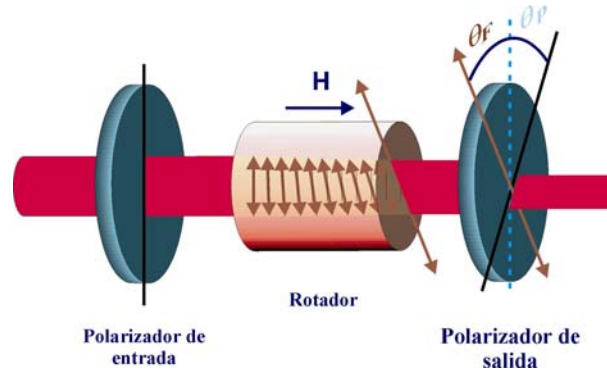
La medida del ángulo de polarización de un haz luminoso linealmente polarizado que atraviesa un polarizador se basa en la ley de Malus:

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (3.5)$$

$I$  es la intensidad que atraviesa el polarizador,  $I_0$  es la intensidad del haz linealmente polarizado que llega al polarizador y  $\theta$  es el ángulo que forman la dirección de polarización del haz y la dirección de transmisión del polarizador. Esta expresión tan sólo es válida cuando el haz de luz está completamente polarizado. Cuando esto no sucede, una parte del haz incidente atraviesa el polarizador aunque  $\theta = \pi/2$ . Llamaremos  $I_{\parallel}$  a la intensidad que atraviesa el polarizador cuando  $\theta = 0$  e  $I_{\perp}$  a la intensidad que atraviesa el polarizador cuando  $\theta = \pi/2$ . En estas condiciones, la ley de Malus se puede reescribir como:

$$I = I_{\perp} + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (3.6)$$

En el montaje experimental realizado, el ángulo  $\theta$  es una suma de dos partes: una debida al ángulo formado entre los ejes de transmisión de los dos polarizadores ( $\theta_p$ ) y otra debida a la rotación de Faraday en el material rotador  $\theta_F$  (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Descomposición de la rotación de la dirección de polarización del haz luminoso.

A lo largo de un ciclo de imanación el detector muestra variaciones de intensidad del haz transmitido. Estas variaciones de intensidad expresan variaciones en la rotación de la polarización en la muestra. A partir de (3.6), se pueden relacionar las variaciones de intensidad y de rotación de la forma:

$$\Delta I = 2 (I_{\parallel} - I_{\perp}) \cos \theta \sin \theta \Delta \theta \quad (3.7)$$

La variación de intensidad (Figura 3.15), cuando se produce una variación en el ángulo de polarización, es máxima en el entorno de  $\pi/4$  rad. En este ángulo, (3.7) se convierte en  $\Delta I = (I_{\parallel} - I_{\perp}) \Delta \theta$ . La rotación de Faraday en los materiales medidos es pequeña

(menor de  $10^\circ$ ), por lo que para aumentar la eficacia del sistema de medida se han situado siempre los polarizadores del sistema formando un ángulo de  $\pi/4$  rad.

El proceso seguido para la medida de la rotación de Faraday en función del campo  $H$  aplicado es:

1. Medida del máximo de intensidad transmitido ( $I_{\parallel}$ ).
2. Medida del mínimo de intensidad transmitido ( $I_{\perp}$ ).
3. Se sitúa el polarizador de salida de forma que  $I = (I_{\parallel} + I_{\perp})/2$  ( $\theta_p = \pi/4$ )
4. Se aplica el campo magnético y se anota la intensidad transmitida.
5. Se deduce la rotación de Faraday a partir de la expresión (3.6) y se llega a:

$$\theta_F = \theta - \theta_p = \arccos\left(\sqrt{\frac{I - I_{\perp}}{I_{\parallel} - I_{\perp}}}\right) - \theta_p \quad (3.8)$$

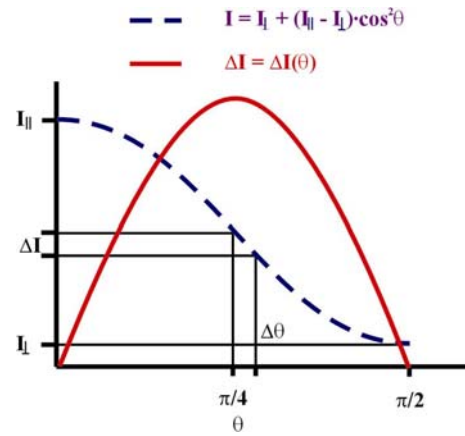


Figura 3.15. Ley de Malus (línea discontinua) y sensibilidad del sistema de medida (línea continua).

### Calibración y correcciones del sistema de medida

La puesta en funcionamiento del instrumento exigió una serie de pasos encaminados a asegurar una correcta calibración del instrumento:

- **Calibración magnética:** el campo magnético que actúa sobre la muestra no se puede medir de forma directa debido a que no se puede colocar la sonda Hall sobre la muestra mientras se realiza la medida de rotación de Faraday. Para solucionar este problema se colocó dicha sonda (definitiva) en un punto cercano al punto de medida (Figura 3.13. A). Esta sonda se fijó permanentemente en una cápsula de latón (16). A continuación se colocó otra sonda (de calibración) sobre el portamuestras en la posición en la que posteriormente se colocaría el material (Figura 3.16) y se procedió a determinar la relación entre los campos generados en ambos

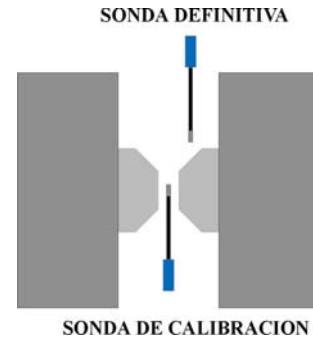


Figura 3.16. Colocación de las sondas Hall para la calibración magnética del electroimán.

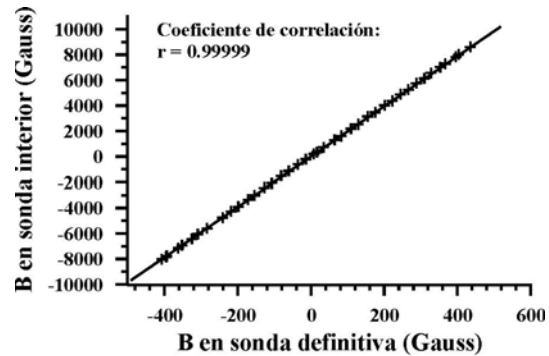


Figura 3.17. Calibración magnética del electroimán mediante dos sondas Hall.



puntos realizando ciclos en los que se aplicaron campos cercanos a 1 T.

La Figura 3.17 muestra los resultados obtenidos con la calibración magnética mediante las dos sondas. La relación lineal entre los valores del campo en dos puntos distintos del sistema permite conocer el campo aplicado sobre la muestra tan sólo con la medida de la sonda definitiva.

- **Correcciones en el comportamiento LED.** La situación del LED junto al eje de la pieza polar hace que exista un fuerte campo magnético en ese punto. Dicho campo afecta a los procesos de emisión del LED, lo que se traduce en una variación de la intensidad emitida por éste. Esta variación se interpreta erróneamente como una rotación, por lo que se debe corregir tal efecto. Para ello se realizó un ciclo magnético completo en ausencia de material rotador. La variación en la intensidad emitida genera una rotación equivalente según la expresión (3.8). Esta rotación se puede ver en la Figura 3.18. Con los puntos así obtenidos se realizó un ajuste a un polinomio de segundo orden. Dicho polinomio nos ofrece un ángulo  $\theta_L = \theta_L(H)$ . Esta corrección se incorporó al programa de control y análisis de los resultados para posteriormente aplicarlo a todos los resultados obtenidos.

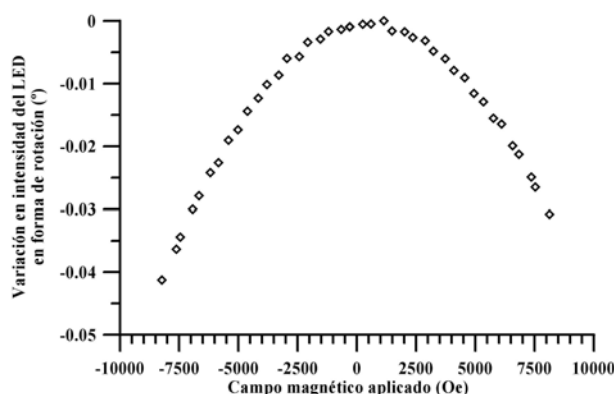


Figura 3.18. Variación en la intensidad emitida por el LED en forma de rotación, transformada según la expresión (3.8).

- **Corrección de derivas.** Este sistema de medida está afectado por distintas fuentes de inestabilidad que hacen disminuir la precisión en las medidas. Las más importantes están asociadas a la naturaleza porosa de los materiales bajo estudio y a la capacidad de éstos de adsorber distintos compuestos, especialmente vapor de agua. El hecho de que estos poros estén llenos o vacíos afecta a la transmitancia del material, hecho sumamente importante cuando una variación en la intensidad óptica se está interpretando como una rotación. Además, el hecho de iluminar con un haz infrarrojo (cuya energía absorbe parcialmente el material) produce en las muestras por una parte la evaporación del agua condensada en los poros y por otra parte un gradiente térmico desde la zona iluminada

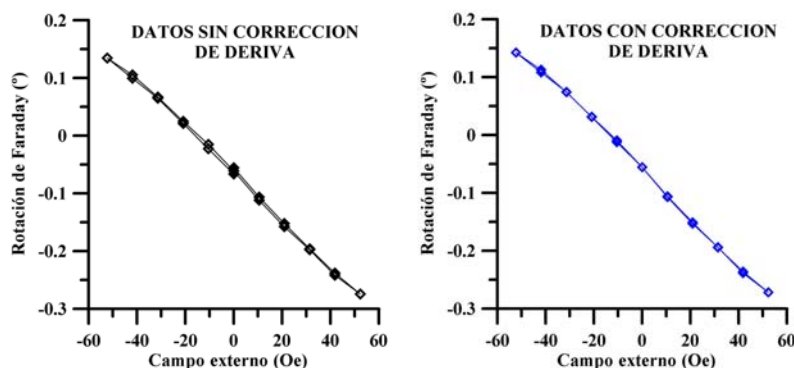


Figura 3.19. Tratamiento matemático de la corrección de derivas de variación lenta.



hacia el exterior. Por su parte la emisividad del LED varía con la temperatura de éste (en el próximo capítulo se realiza un estudio más detallado de la tasa de variación de la emisividad del LED frente a la temperatura). Todos estos procesos tienden a crear inestabilidad en las medidas obtenidas. Las variaciones rápidas en la potencia óptica (tiempos de variación mucho menores que el tiempo de realización de un ciclo de campo magnético) se promediaron adquiriendo varias medidas para cada dato. Las derivas de variación lenta, generalmente proporcionales a la variación de la temperatura ambiente y asociadas a la emisión del LED se corrigieron mediante un tratamiento matemático de los resultados (según se muestra en la Figura 3.19). Tanto uno como otro medio de corrección de las derivas fueron incorporados al programa de control, uno asociado a la adquisición de datos (derivadas rápidas) y el otro asociado al tratamiento de datos (derivadas lentas).

#### □ Calibración magnetoóptica.

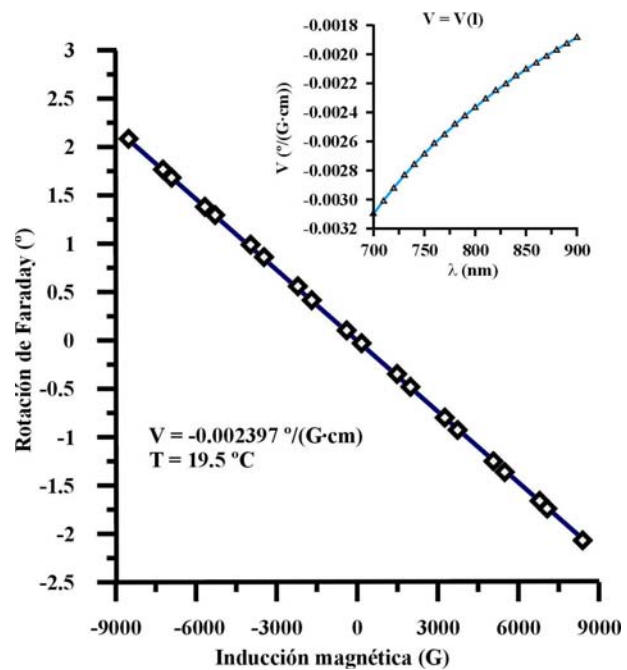
Por último, se realizó una comprobación del funcionamiento del sistema de medida utilizando como rotador un material paramagnético de referencia, concretamente un vidrio FR-5 de  $1.05 \pm 0.01$  mm de espesor. El resultado de la medida de la rotación de Faraday se muestra en la Figura 3.20. La pendiente de la curva dividida por el espesor es  $V = -0.002397$  °/(G·cm), medidos a 19.5 °C. El recuadro superior muestra la constante de Verdet del FR-5 en función de la longitud de onda<sup>i</sup> a una temperatura  $V_{815\text{ nm}} = -0.00235$  °/(G·cm), pero si tenemos en

cuenta todas las longitudes de onda emitidas por el LED y hacemos una media de  $V$  para todas ellas pesadas con la emisividad, se obtiene  $V = -0.00240$  °/(G·cm). Por otra parte existe una variación de un 1.3 % (datos del fabricante) en  $V$  cuando baja la temperatura 2.5° ( $0.52\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Con estos datos se obtiene una  $V_{teórica} = -0.00243$  °/(G·cm).

$$V_{teórica} = -0.00243 \text{ } ^\circ/(\text{G}\cdot\text{cm})$$

$$V_{experimental} = -0.002397 \text{ } ^\circ/(\text{G}\cdot\text{cm})$$

La variación entre ambos valores es un 1.36 %. Esta variación es atribuible a la precisión de los instrumentos, al calentamiento sufrido por la muestra debido a la iluminación y a la apertura del haz luminoso a la salida de la fibra que lleva la luz sobre



**Figura 3.20.** Rotación de Faraday de un cristal de FR-5 iluminado con un LED centrado en 815 nm a  $T = 19.5$  °C. La figura en la esquina superior muestra  $V = V(\lambda)$  (datos del fabricante).

<sup>i</sup> Datos del fabricante (Hoya Corporation).

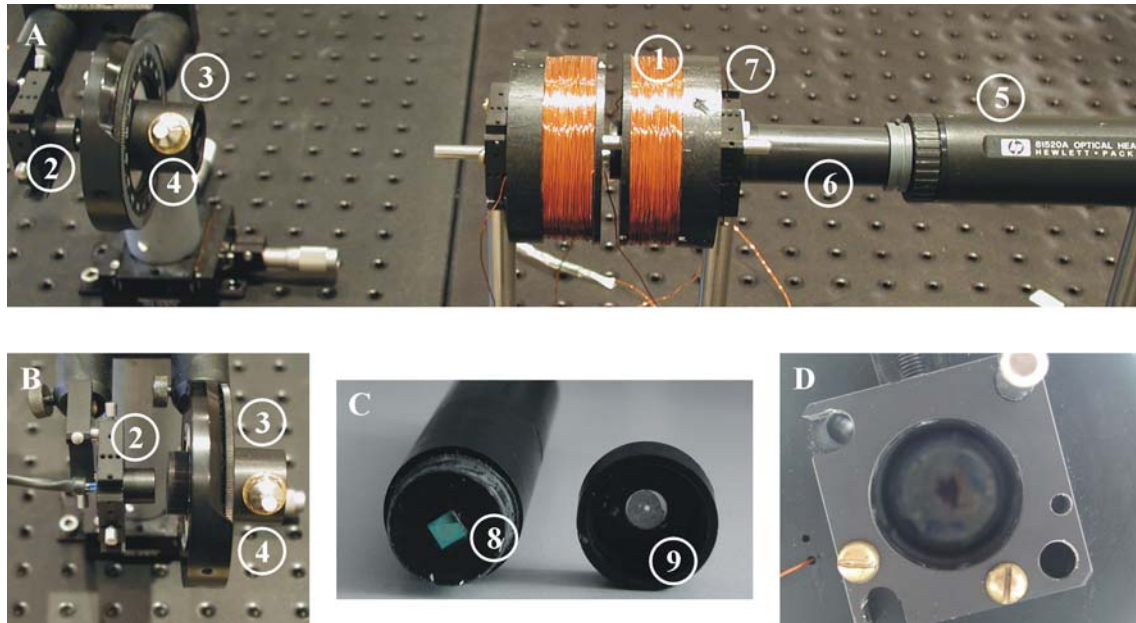
la muestra, lo que provoca direcciones de propagación diferentes a la normal a la superficie de la muestra.

### 3.5.3.2. MEDIDAS CON CAMPOS BAJOS

Para realizar estas medidas con la suficiente precisión fue necesario cambiar el sistema generador del campo magnético y sustituir el electroimán por **un par de bobinas** en configuración Helmholtz (Figura 3.21), las cuales se fabricaron arrollando un conductor de 0.5 mm de diámetro sobre un soporte especialmente diseñado. La principal ventaja del uso de bobinas es la ausencia de las piezas polares, lo que se traduce en dos importantes mejoras:

- ❑ El radio interior de la primera bobina permanece diáfano y no es necesaria la fibra óptica para llevar el haz luminoso hasta la muestra (Figura 3.21 D).
- ❑ El campo magnético es proporcional a la intensidad que recorre las bobinas. Así, tras una calibración inicial se puede retirar la sonda Hall y monitorizar el campo generado a partir de la corriente de alimentación.

#### Componentes del sistema de medida



**Figura 3.21.** A) Montaje para la medida de la rotación de Faraday con campos bajos. B) Detalle del emisor y el polarizador de entrada del sistema. C) Detalle del portamuestras, el polarizador de salida y la pieza rellena de fibra encargada de llevar el haz luminoso hasta la cabeza óptica. D) Detalle del interior del sistema de medida visto desde el emisor.

El montaje experimental es similar al anterior y se muestra en la Figura 3.21. Tan sólo se han introducido los siguientes cambios respecto al precedente:

- ❑ El emisor se aleja de las bobinas (1) y la luz incide directamente sobre la muestra. Para ello se montó el LED junto a un **colimador** (2) consistente en una lente esférica con distancia focal de 6 mm sobre una montura que permitía el acercamiento del LED a la lente. Tras él se situó el polarizador de entrada, para lo cual se utilizó un prisma Glan-Thomson (3). En este montaje, el polarizador con capacidad de giro (Figura 3.21 B) es el de entrada en lugar del de salida e incorpora una desdoblamiento (4) con el fin de monitorizar la emisión del LED.
- ❑ La luz, una vez ha atravesado el material y el segundo polarizador, se lleva directamente a la cabeza sensora del medidor de potencia óptica (5) mediante un pieza cilíndrica de plástico (6) perforada y rellena de fibra óptica. Esta pieza encaja en el soporte de la segunda bobina (7) y sobre ella se sitúa el polarizador de salida (8) y el portamuestras (9).

### Calibración del sistema de medida

Al igual que en el caso anterior se procedió a realizar una calibración magnética y una calibración magnetoóptica.

Para realizar la calibración se situó la sonda Hall en el eje de las bobinas en el punto donde posteriormente se colocarían las muestras y se midió el campo producido por la corriente que atravesaba las bobinas con el resultado:

$$B(G) = 209.377 \cdot I(A)$$

Como comprobación de dicha calibración se procedió a realizar una medida con el FR-5 previamente utilizado, obteniéndose un resultado de  $V_{experimental} = -0.002356 \text{ }^\circ/\text{G}\cdot\text{cm}$  a  $24^\circ\text{C}$ . A esta temperatura:

$$V_{teórica} = -0.0023765 \text{ }^\circ/(\text{G}\cdot\text{cm}) \qquad V_{experimental} = -0.002356 \text{ }^\circ/(\text{G}\cdot\text{cm})$$

Esta diferencia supone una variación del 0.8 %. Este resultado mejora el del montaje anterior. Dicha mejora es atribuible a la eliminación de la fibra óptica de entrada del sistema. El hecho de incidir con el haz luminoso colimado directamente sobre la muestra conlleva que toda la luz que llega lo hace de forma normal a la superficie de la muestra, lo que redundará en una mayor exactitud de las medidas.

### **3.5.3.3. MEDIDAS EN LONGITUD DE ONDA**

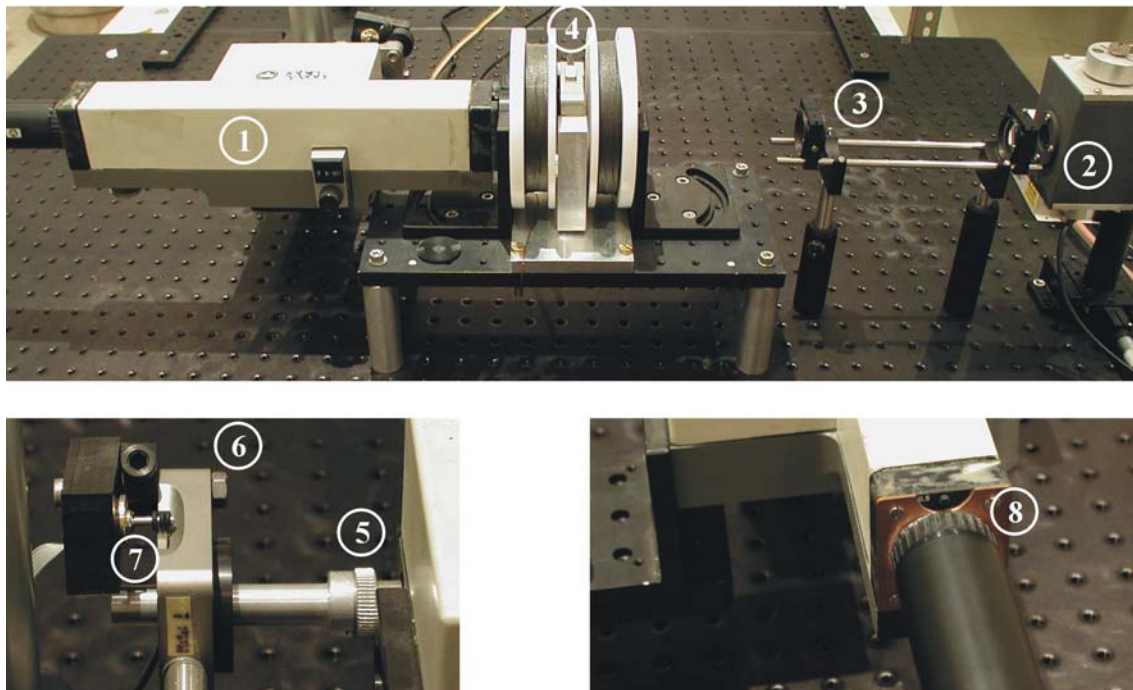
El sistema de medida utilizado se basa en los mismos principios que los montajes precedentes y se calibró de forma semejante. No obstante en este caso se incorporan varias modificaciones (Figura 3.22), la principal de las cuales es la inserción de un **monocromador** (1) para poder realizar el análisis en longitud de onda. De cara a poder cubrir un espectro más amplio se cambió la fuente de luz y se utilizó una lámpara de Xenon (2) estabilizada en potencia (1:1000). Las principales ventajas de la lámpara son el amplio espectro y la

potencia de luz emitida. El haz luminoso se focalizó mediante dos lentes convergentes (3) sobre la fibra óptica que rellenaba la pieza polar de entrada en el caso del electroimán o bien sobre la propia muestra, previo paso por el polarizador en el caso de las bobinas.

De cara a conseguir la automatización del sistema de medida se hicieron necesarios ajustes en dos puntos del montaje:

- ❑ Para obtener la rotación de Faraday es necesario conocer el máximo y el mínimo de transmisión del sistema,  $I_{\parallel}$  e  $I_{\perp}$  (expresión 3.4). Para conseguirlo es necesario que un polarizador tenga capacidad de giro. Para ello, al montaje se le añadió un motor paso a paso con un soporte giratorio del tipo *Picomotor Multiaxis driver* de New Focus (4), el cual presenta un diámetro interior sobre el que se montó tanto el polarizador en entrada como la muestra. El control de la posición se hizo en función de la potencia óptica transmitida y se integró en la aplicación informática de control.
- ❑ Una completa automatización exige también el control del giro (Figura 3.22) del selector de longitud de onda del monocromador (5). Dicho control se realizó con un motor paso a paso semejante al anterior (6), pero debido a la inexactitud de estos motores, el control de la posición se llevó a cabo mediante un codificador angular (7) que permitió una precisión de 1/6 nm en el control de longitud de onda del monocromador.

Con este montaje se aprecia una fuerte disminución en la potencia óptica transmitida por el sistema. Para mejorar el rendimiento se acopló directamente la cabeza del medidor de potencia óptica a la salida del monocromador (8).



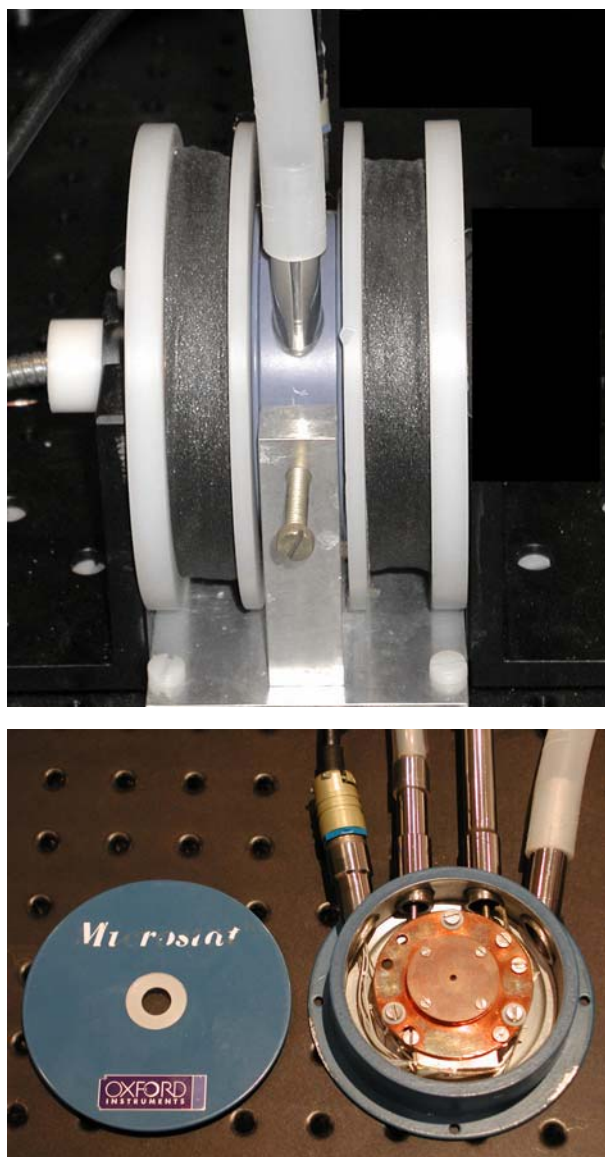
**Figura 3.22.** Montaje para la medida de la rotación de Faraday con campos bajos en diferentes longitudes de onda. Abajo se muestran dos detalles del montaje: a la izquierda el control automático del monocromador y a la derecha el acoplamiento entre éste y la cabeza sensora del medidor de potencia óptica.

### 3.5.3.4. MEDIDAS DC EN TEMPERATURA

#### Componentes del sistema de medida

Las medidas en temperatura muestran un esquema muy similar al de los montajes anteriores, pero para conseguir calentar o refrigerar el material se ha utilizado un criostato óptico del tipo *Microstat* de Oxford Instruments (Figura 3.23). Este instrumento presenta dos ventanas de cuarzo para permitir el paso del haz luminoso. Trabaja en vacío y se puede alcanzar con él la temperatura del fluido refrigerador. En este estudio se trabajó siempre con nitrógeno líquido (78 K). Incorpora también resistencias que permiten elevar la temperatura hasta 500 °C. La especial geometría de la muestra (pequeña y con resina de poca conductividad térmica alrededor) representó un problema importante, especialmente a bajas temperaturas: el material presenta un coeficiente de absorción muy elevado en el rango de longitudes de onda utilizado, lo que suponía un calentamiento de la muestra por encima de la temperatura reflejada por el instrumento. Para una correcta medida es necesario disipar ese calor rápidamente. A tal fin se fabricó un soporte de cobre que facilitara el contacto con las dos caras de la muestra, para asegurar una mayor disipación y optimizar el contacto térmico con los elementos de la cámara.

Las medidas con campos altos presentaron el problema de no poder introducir la cámara entre las piezas polares. Por ello hubo de sustituir el electroimán por uno mayor que el mostrado en la Figura 3.13. Este nuevo electroimán<sup>ii</sup> (Figura 3.24), aunque con un mayor número de vueltas, generó campos magnéticos meno-



**Figura 3.23.** Sistema de medida en temperatura para campos bajos. La foto inferior muestra un detalle de la cámara criogénica utilizada como portamuestras.

<sup>ii</sup> Cedido por la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid para la realización de este trabajo de investigación.



res debido a la mayor separación entre las piezas polares. En este caso, la pieza polar de entrada no se rellenó de fibra óptica, sino que tan sólo se realizó un taladro de 4 mm de diámetro para permitir el paso del haz de luz colimado y polarizado proveniente del LED. Se alcanzaron campos de 0.2 T, los cuales no fueron suficientes para saturar las muestras, pero sí para conseguir que se cerraran los ciclos de histéresis de éstas.

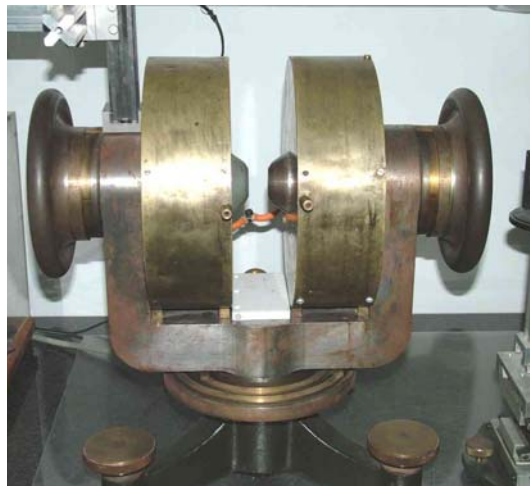


Figura 3.24. Electroimán empleado para realizar las medidas en temperatura con campos altos.

### Calibración del sistema de medida

En primer lugar, con el sistema de medidas en temperatura, se realizaron las mismas calibraciones expuestas en los montajes precedentes. No obstante, la incorporación de una variable nueva, como es la temperatura, exige comprobaciones adicionales. Además, como se indicó en el apartado anterior, el calentamiento debido al haz incidente puede provocar que la temperatura de la muestra sea diferente a la temperatura indicada por el instrumento. Para comprobar que esto no sucede y que la lectura de temperaturas es correcta se procedió a una calibración en base a la propiedad de los conjuntos de partículas superparamagnéticas

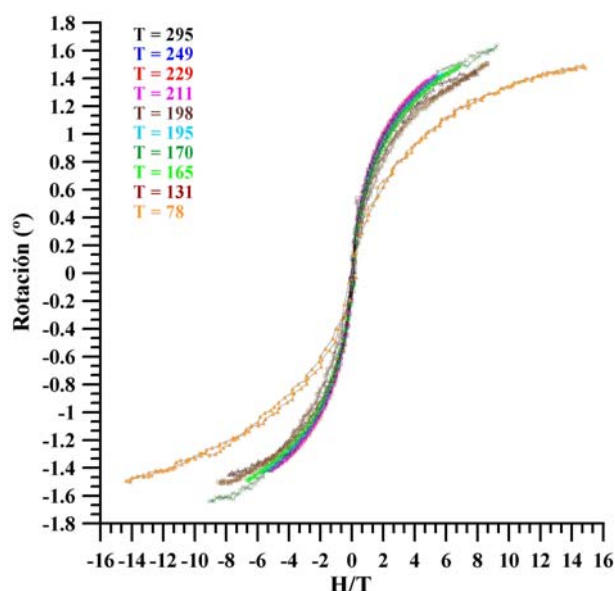


Figura 3.25. Ciclos magnético de la muestra m-78 medida a distintas temperaturas representados frente a  $H/T$ .

(Figura 1.9), según la cual las curvas de imanación del material representadas frente a  $H/T$  se deben superponer. La Figura 3.25 muestra los ciclos realizados a la muestra denominada m-78 para temperaturas entre 295 K y la mínima temperatura que se pudo conseguir refrigerando con nitrógeno líquido, 78 K. De la gráfica se puede deducir que el sistema funciona perfectamente hasta 131 K donde comienza a notarse una cierta desviación del comportamiento respecto a las temperaturas anteriores. Esta desviación se manifiesta claramente en la medida a 78 K y puede atribuirse a dos causas:

- ❑ La muestra no disipa suficientemente el calor aportado por el haz luminoso y su temperatura es superior a la indicada por el instrumento.
- ❑ El material deja de comportarse de forma superparamagnética.

La aparición de la histéresis en el ciclo de imanación a 78 K hace sospechar que realmente la muestra ya no es superparamagnética. Por otra parte, en el siguiente capítulo se expone un estudio más profundo de las curvas de imanación de esta muestra que revela que realmente el sistema funcionaba correctamente y la causa de la desviación del comportamiento se debe a la transición de fase superparamagnética a estado colectivo.

### **3.5.3.5. MEDIDAS AC EN TEMPERATURA**

Cuando hablamos de medidas AC se quiere decir que se está aplicando un campo magnético alterno. En este trabajo se han realizado medidas AC con frecuencias siempre inferiores a 10 Hz.

El montaje experimental, aunque basado en los mismos principios que el resto, presenta algunas peculiaridades, de las cuales la principal es que es el único que no se automatizó y su control se hizo de forma manual.

En el sistema de medida, la iluminación se obtuvo con un LED (Hitachi 8811) colimado. El haz se hizo pasar por el polarizador de entrada con capacidad de giro antes de llegar a la cámara criogénica donde se situó la muestra. A la salida de dicha cámara se situó un segundo polarizador y tras él se recogió el haz de luz en un fibra óptica para llevarlo hasta el medidor de potencia óptica (Figura 3.26).

Las variaciones que presenta el sistema respecto al montaje para las medidas DC en temperatura son las siguientes:

- ❑ La fuente de alimentación se sustituyó por un generador de señales, cuya salida se hizo pasar por un amplificador de audio especialmente modificado para trabajar con frecuencias bajas con el fin de conseguir potencia suficiente para alimentar las bobinas.
- ❑ La señal óptica se derivó a un amplificador *lock-in*, donde se seleccionó la componente con la frecuencia de alimentación de las bobinas y se obtuvo la amplitud de dicha señal así como el desfase entre la señal óptica y la alimentación. El medidor de potencia óptica HP 8153 A ofrece una señal eléctrica de 2V a fondo de escala proporcional a la potencia óptica suministrada.
- ❑ La referencia en entrada del *lock-in* se obtuvo colocando una resistencia no inductiva de  $1\ \Omega$  en serie con las bobinas. La referencia se obtuvo de los bornes de esta resistencia.

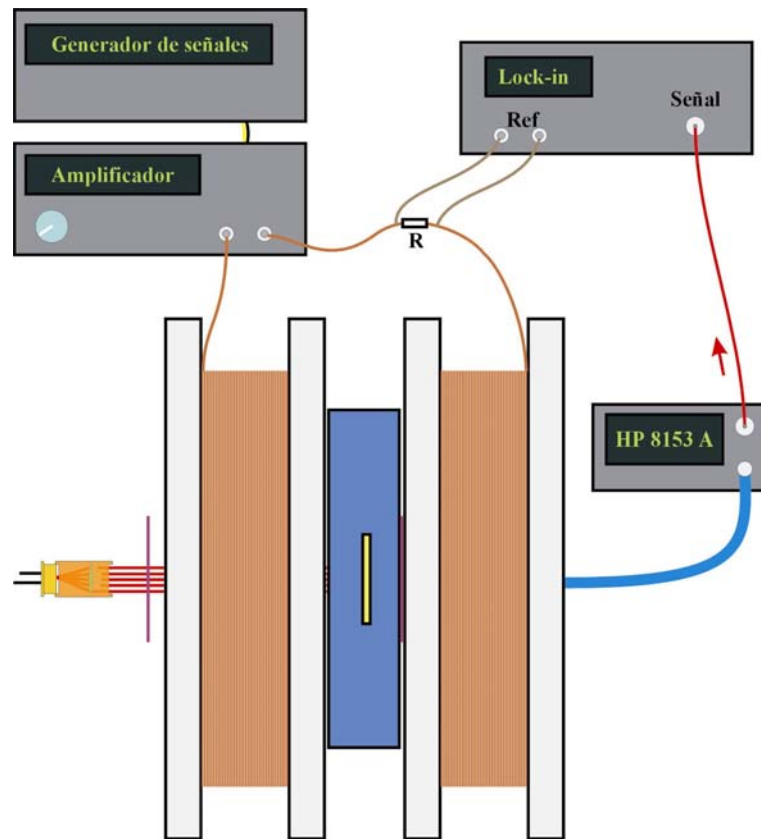


Figura 3.26. Esquema del sistema de medidas AC en temperatura.



**Referencias:**

---

<sup>1</sup> del Monte F.; Morales M.P.; Levy D.; Fernández A.; Ocaña M.; Roig A.; Molins E.; O’Grady K.; Serna C.J.; Formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isolated nanoparticles in a silica matrix; *Langmuir*, 13, 14, 3627 (1997)

<sup>2</sup> Zayat M.; del Monte F.; Morales M.P. Rosa G.; Guerrero H.; Serna C.J.; Levy D.; Highly transparent  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vycor glass magnetic nanocomposites exhibiting Faraday rotation; *Adv. Mat.*, 15, (2), 1809 (2003)

## Capítulo 4

# Resultados experimentales

---

### 4.1. MEDIDAS COMPLEMENTARIAS

- 4.1.1. Transmitancia de la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- 4.1.2. Parámetros de Stokes

### 4.2. ROTACIÓN DE FARADAY DE LOS NANOCOMPUESTOS DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$

- 4.2.1. Medidas a temperatura ambiente
  - 4.2.1.1. Estudios en saturación
  - 4.2.1.2. Estudios en longitud de onda
- 4.2.2. Medidas en temperatura
  - 4.2.2.1. Ciclos de pequeña amplitud
  - 4.2.2.2. Ciclos cercanos a la saturación
- 4.2.3. Estudio de la constante de anisotropía
- 4.2.4. Estudio de la  $\chi_{\text{AC}}$
- 4.2.5. Estudios con campos bajos a temperatura ambiente

La obtención de datos experimentales y su posterior análisis es, tal vez, la parte más importante de este trabajo en lo que respecta, tanto a la cantidad de esfuerzo dedicado como en los resultados cosechados. Este capítulo está destinado a la exposición de los datos obtenidos con los montajes expuestos en el capítulo anterior y al análisis y las conclusiones que de ellos se desprenden.

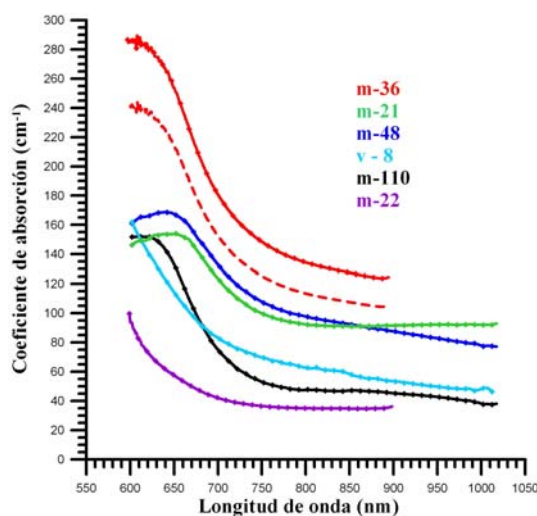
Las medidas magnetoópticas son en este trabajo la fuente principal de información sobre las propiedades magnéticas del conjunto de partículas. No obstante es necesario complementarlas con otras pruebas que nos aporten información importante en la caracterización de las muestras, bien para la obtención o bien para la confirmación de los resultados. En este apartado se van a incluir pruebas ópticas (cálculos de coeficientes de transmisión y de parámetros de Stokes) y obtención de imágenes mediante microscopía de transmisión.

## 4.1. MEDIDAS COMPLEMENTARIAS

### 4.1.1. TRANSMITANCIA DE LA $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

La medida de la rotación de Faraday se basa en el estudio de la intensidad de luz transmitida a través de un medio material. Por tanto, el conocimiento de su coeficiente de absorción y de los factores que pueden afectar a éste adquieren una gran importancia.

Los materiales utilizados han sido compuestos de óxido de hierro en una matriz de sílice. En general todas las muestras observadas exhibían dos tipos de aspectos externos bien diferenciados: un color marrón que delataba la presencia de fase alfa y un color negro con brillos metálicos rojizos que el estudio mediante RX reveló como asociado a la fase gamma. Tras un primer análisis se comprobó que las muestras marrones presentaban un coeficiente de absorción un orden de magnitud mayor que el resto, lo que hacía necesario grosores no alcanzables mediante los métodos de pulido empleados para poder obtener la luz necesaria para medir posteriormente rotaciones. Esto, unido al hecho de que la susceptibilidad magnetoóptica de la fase alfa es muy inferior a la de la fase gamma hizo descartar estas muestras, por lo que todos los resultados expuestos a continuación corresponden a compuestos con predominio de la fase gamma. Como

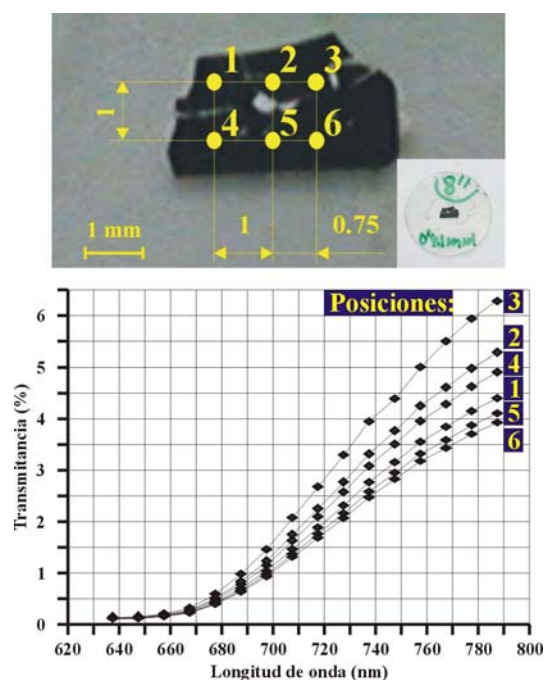


**Figura 4.1.** Coeficiente de absorción de varias muestras de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . La curva discontinua supone una variación teórica (si la muestra fuera 0.05 mm más gruesa) de la curva experimental de m-36.

se indicó en el Capítulo 1, esta fase del óxido de hierro es un material semiconductor y como tal, presenta un espectro característico, con su banda de absorción en 540 nm en estado masivo. Se analizaron diversas muestras en el entorno de las longitudes de onda a utilizar (visible e infrarrojo cercano). Algunos de ellos se muestran en la Figura 4.1.

Todos los espectros corresponden a muestras con una concentración 18 % molar Fe/Si, excepto la muestra con matriz de vycor cuya concentración es desconocida. Todos exhiben el mismo comportamiento, asociado al espectro de absorción del semiconductor y en consonancia con los trabajos previos realizados con compuestos de nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los que se hace alusión en el Capítulo 1. Las variaciones en magnitud se pueden atribuir a las siguientes razones:

- ❑ Errores en la medición de los grosores de las muestras. Éstas se han pulido de forma manual, con lo que no se puede garantizar que las caras sean plano paralelas, lo que puede provocar importantes variaciones en el grosor medido, en algunos casos de valores hasta de 0.1 mm. El grosor se midió con un tornillo micrométrico de precisión 0.01 mm. Como ejemplo de los errores así introducidos se ha utilizado la muestra m-36. La Figura 4.1 presenta dos curvas correspondientes a ella. La línea continua son los datos experimentales para un espesor de 0.32 mm (espesor medido). La línea discontinua corresponde a los mismos datos suponiendo que el espesor real en la zona de medida tuviera un valor real superior en 0.05 mm al medido (0.37 mm).
- ❑ Diferentes tamaños de partícula que pueden desplazar la curva (Capítulo 1).
- ❑ Distintos métodos de preparación (precursores diferentes) que provocan la aparición de impurezas y por tanto variaciones en los niveles de absorción entre bandas.
- ❑ Existencia de átomos de hierro aislados en la matriz de sílice.
- ❑ Presencia de pequeñas cantidades de fase  $\alpha$  del óxido de hierro.
- ❑ Inhomogeneidades del material producidas principalmente por la inestabilidad mecánica del compuesto, hecho que provocó la aparición de múltiples grietas en el material. Para comprobar estas irregularidades estructurales se eligió una muestra con un grosor constante tanto en la muestra como en la resina soporte (0.41 mm) obtenida del ejemplar n° 8 y denominada m-8''. Se montó el diafragma sobre un posicionador



**Figura 4.2.** Espectros de transmisión (parte inferior de la figura) realizados a la muestra m-8'' en varias posiciones. La parte superior de la figura muestra una fotografía de dicha muestra indicando la situación de los puntos donde se realizaron los espectros.

de dos ejes y se realizaron los espectros en 6 posiciones diferentes, las cuales se indican en la Figura 4.2. Si omitimos la medida del punto 3, entre las cinco restantes existen variaciones del orden del 30% en la potencia transmitida por la muestra, valores que no son atribuibles a las causas expuestas en los puntos anteriores, pero que se pueden explicar suponiendo la existencia de grietas internas en el material, las cuales, por otra parte son visibles a simple vista allá donde afloran a la superficie. Este hecho ha sido muy determinante a lo largo de todo el trabajo y una de las causas principales en la dispersión de resultados posteriores.

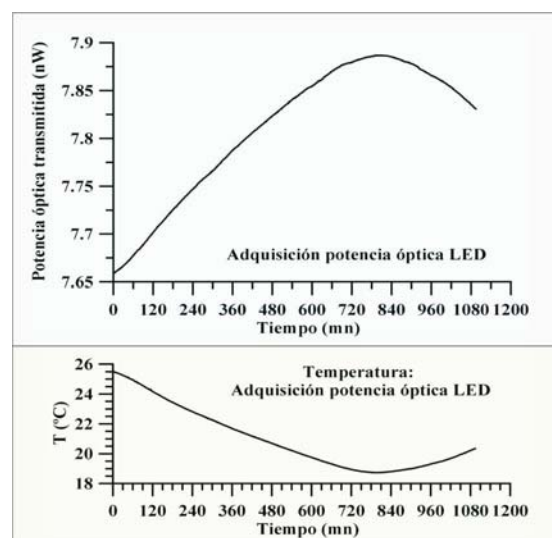
- Las muestras de vycor presentaban irregularidades provenientes de la matriz de sílice. La Figura 4.3 es una muestra de vycor (v-13) en la que se aprecian partes claras y oscuras. La muestra se puede contemplar iluminada con luz blanca en la Figura 3.8. En ella se puede comprobar a simple vista la existencia de zonas con distintos coeficientes de absorción. Este patrón de zonas claras y oscuras se repite en todas las muestras con la matriz de sílice proveniente del mismo origen (la misma barra de sílice porosa estirada).



**Figura 4.3.** Imagen de una muestra en matriz de vycor.

Existen otros dos efectos asociados a la transmitancia de las muestras, especialmente cuando están situadas en el sistema de medida: variaciones en la emisividad del LED en función de la temperatura del laboratorio y variaciones en la transmitancia de la propia muestra debido a las condiciones exteriores de temperatura y humedad. El sistema transmite la información del campo magnético a través de la potencia óptica que atraviesa el sistema, por lo que cualquier variación en ella se interpreta como un cambio en la rotación y provoca resultados erróneos. Es necesario, por tanto, cuantificar y corregir estos efectos. A continuación se tratarán con más detalle.

La Figura 4.4 muestra la intensidad de la luz transmitida por el montaje para medir en saturación (electroimán) sin ninguna muestra. Asimismo, se ha monitorizado la temperatura del laboratorio donde se realizó la prueba y puede comprobarse una dependencia muy clara entre ambas gráficas: durante el tiempo que se ha realizado la prueba, el LED ha mostrado variaciones de un 2.99 % entre el valor máximo y el mínimo para una variación de temperatura de 6.77 °C. Esto conduce a una variación de la potencia de emisión en función de la temperatura del 0.442 % °C<sup>-1</sup>.



**Figura 4.4.** Iluminación del LED utilizado en los desarrollos experimentales en función del tiempo y temperatura a la que se realizó la adquisición.

Más importantes resultan las variaciones en el coeficiente de transmisión de los compuestos, hasta el punto que determinarán el grupo de muestras óptimas para el estudio magnetoóptico: el carácter poroso de la matriz conlleva la acumulación en los poros de distintas sustancias, especialmente vapor de agua condensado y en mucha menor medida restos de las reacciones de sintetización del óxido. Esto requiere un tiempo de estabilización durante el cual se produce la evaporación de dichos compuestos debido a la energía aportada por el haz infrarrojo. Este tiempo de estabilización se hace mucho mayor cuando las muestras se han mojado previamente (por ejemplo en los procesos de pulido) a causa de una mayor presencia de agua en los poros. La Figura 4.5 representa la gráfica de transmisión del sistema de medidas de rotación de Faraday cuando en el portamuestras se sitúa un blanco de vycor, es decir, la matriz en la cual aún no se ha introducido ningún precursor del rotador. La lámina de vycor se sumergió en agua e inmediatamente después se introdujo en el sistema de medida y se procedió a la adquisición de la potencia óptica transmitida. La curva revela la importancia real del agua en los poros del material. El índice de refracción de la sílice es más parecido al del agua que al del aire, por lo que, mientras que hay agua en los poros, existe menos dispersión, lo que se traduce en una variación muy importante de la potencia transmitida (12 veces más). Cuando la matriz está rellena de partículas, este efecto es menos importante ya que hay menos poros disponibles para la adsorción de agua. Aún se reduce mucho más el efecto en las muestras fabricadas por el método sol - gel debido a que la matriz se forma alrededor de las partículas mientras que en el vycor, al estar ya endurecida la matriz cuando se produce la reacción de formación del óxido, quedan poros por rellenar y, en los que están rellenos, aunque los precursores ocupen completamente el poro, la partícula resultante no lo hace y quedan pequeños huecos libres.

La Figura 4.6. muestra un detalle de cómo afectan las variaciones de temperatura a la transmisión de potencia por el sistema con la muestra (v-14). El rizado va asociado a la variación de la potencia emitida por el

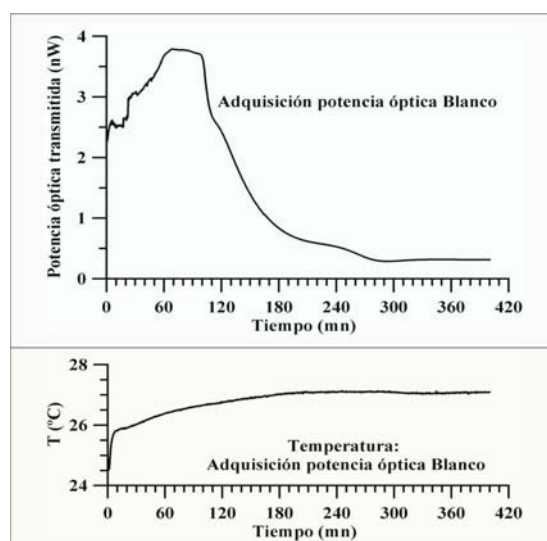


Figura 4.5. Iluminación de un blanco de vycor y temperatura a la que se ha realizado la toma de datos.

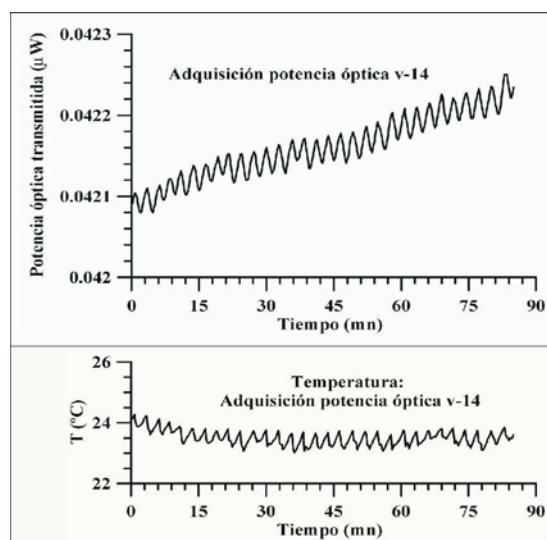
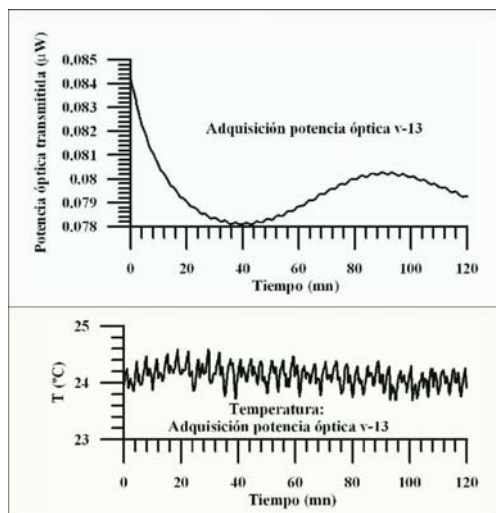


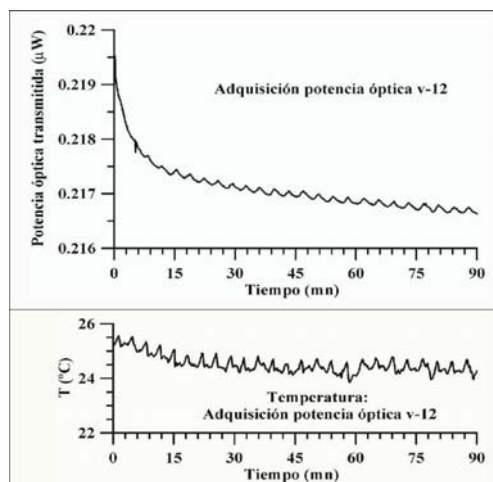
Figura 4.6. Iluminación de la muestra v-14 y temperatura a la que se realizó la adquisición de datos.

LED, mientras que la tendencia a subir se debe a los procesos de adsorción y desorción de agua de los poros.

Para realizar esta prueba, la muestra v-14 se iluminó previamente en el sistema de medida. Cuando se utilizan muestras que



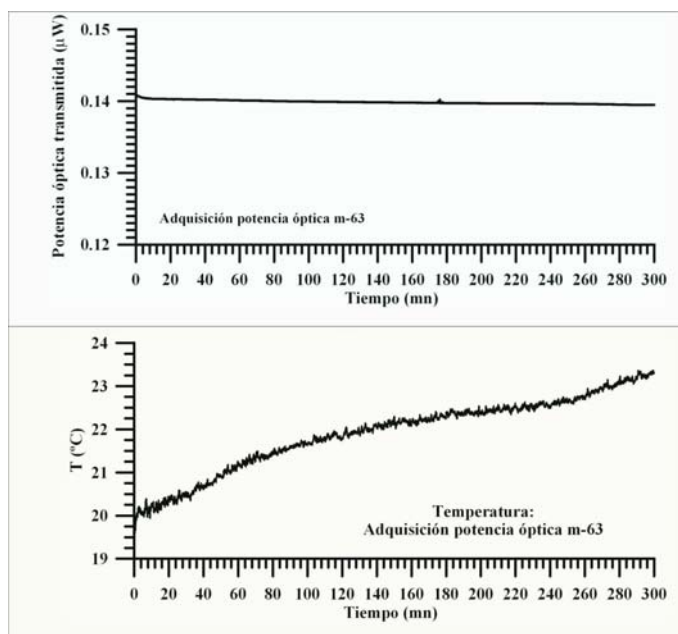
**Figura 4.8.** Iluminación de v-13 y temperatura a la que se realizó la toma de datos.



**Figura 4.7.** Iluminación de v-12 y temperatura a la que se realizó la toma de datos.

no han sido previamente iluminadas, se produce un descenso inicial brusco en la potencia transmitida (Figura 4.7) y generalmente una serie de oscilaciones antes de alcanzar el equilibrio (Figura 4.8).

Estos resultados del vycor muestran una gran inestabilidad y contrastan con las medidas realizadas con las muestras fabricadas por el método sol-gel, en las cuales la



**Figura 4.9.** Iluminación de m-63 durante 5 horas y temperatura a la que se realizó la adquisición de datos. Nótese que las variaciones en todo el período son del orden de 1:140.

estabilidad óptica es excelente tras un primer período (hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico en la muestra), debido a una dependencia mucho menor de las condiciones ambientales (Figura 4.9).

## CONCLUSIONES

El nanocompuesto  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta una ventana de transmisión en el infrarrojo cercano. La absorción en esa zona se debe principalmente a los portadores libres. En el visible, en el entorno de los 600 nm, se sitúa la banda de absorción principal. En distintas muestras existe una diferencia en el valor del intervalo máximo - mínimo de absorción en el rango espectral 600 – 900 nm. También son diferentes las pendientes de las curvas. Este hecho revela la presencia de impurezas en el material, probablemente provenientes del proceso de sintetización. Asimismo, las distintas posiciones de los máximos indican también distintos tamaños de partícula y la presencia de impurezas que crean niveles de absorción en la banda prohibida.

Los resultados aconsejan utilizar la ventana indicada para realizar las correspondientes medidas de rotación de Faraday. Esta decisión se ve apoyada por la facilidad de encontrar en el mercado tanto emisores como detectores de radiación en el infrarrojo cercano. La Figura 1.25 muestra la rotación de Faraday de distintos compuestos similares a los utilizados en este trabajo en función de la longitud de onda. Como cabría esperar, el máximo de rotación se consigue alrededor de los 600 nm, cerca del borde principal de absorción. En el entorno de los 800 nm la rotación es aproximadamente la mitad del máximo, lo cual parece suficiente para obtener resultados satisfactorios en las medidas de rotación de Faraday.

Por último, para obtener resultados fiables es necesario permitir la estabilización térmica de la muestra antes de realizar cualquier prueba. También es necesario un contacto térmico que asegure la disipación de calor de la muestra y son aconsejable las medidas en vacío. Para evitar las derivas térmicas (especialmente las asociadas a la variación de la potencia de emisión del LED) se han de hacer medidas breves (máximo 2 ó 3 minutos) y corregir las variaciones mediante un tratamiento adecuado de los datos. Resulta más sencillo conseguir condiciones óptimas de estabilidad para muestras fabricadas por el método sol-gel que para las realizadas sobre la matriz de vycor.

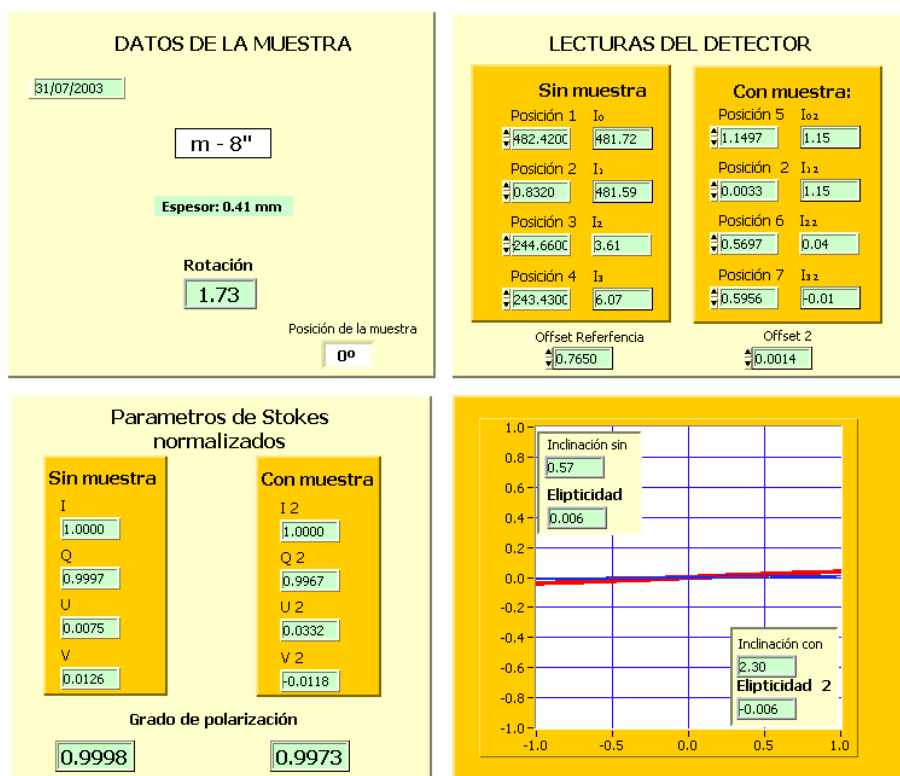
### 4.1.2. PARÁMETROS DE STOKES

Los experimentos expuestos en el apartado anterior daban idea de la cantidad de luz que atravesaba los materiales que se habían de caracterizar. En este apartado se pretende comprobar cómo afectan dichos materiales al estado de polarización del haz luminoso que atraviesa el sistema. Los parámetros de Stokes nos dan información acerca de dicho estado. Una desviación del estado lineal de polarización no afecta al resultado de una medida de



rotación pero sí a la precisión en la medida. Será deseable, especialmente cuando se busque medir ángulos pequeños, minimizar ese efecto.

La Figura 4.10 indica los resultados obtenidos en una medida realizada sobre la muestra 8''. Los datos relativos a cada muestra se referenciaron a otra medida anterior realizada sin muestra, lo que representa el estado del haz que incidía sobre la muestra. La comparación de ambos resultados indica cómo afecta el compuesto al haz luminoso.

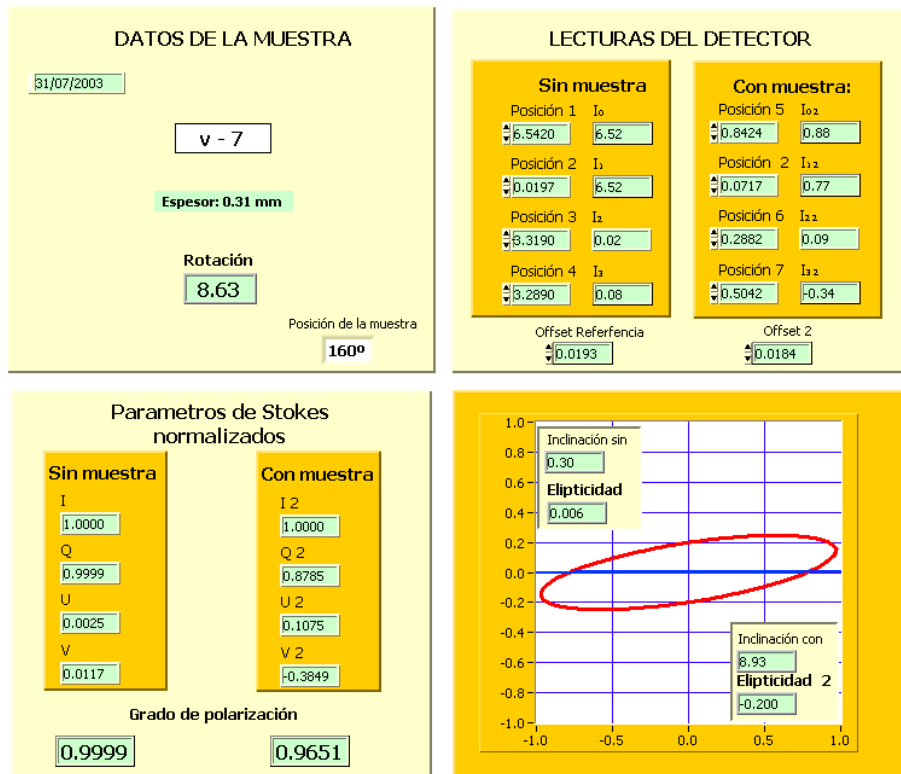


**Figura 4.10.** Parámetros de Stokes de un haz de luz antes (rojo) y después (azul) de pasar por la muestra m-8'', fabricada por el método sol-gel.

De esta primera medida se pueden extraer ciertas conclusiones. La polarización del haz que incide sobre la muestra no es perfectamente lineal. Existe un pequeño grado de eliptización (0.006) causado por la lámina cuarto de onda, según se apuntó en el Capítulo 3. Por otra parte cabe destacar que existe una rotación del plano de polarización al pasar por la muestra, debido a la imanación remanente del conjunto de partículas. El paso a través de la muestra también añade una ligera eliptización al haz (pasa de 0.006 a -0.006).

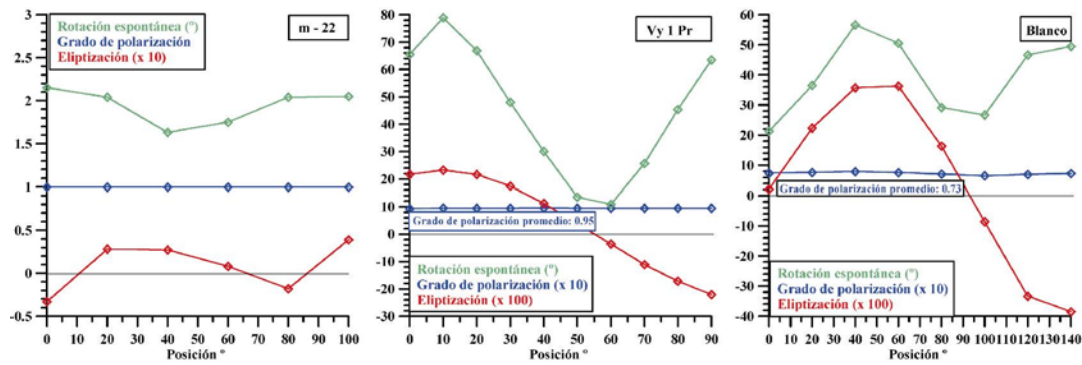
La eliptización del haz de luz incidente indica un desfase entre las componentes X e Y del haz de luz (que se propaga en la dirección Z) definidas en la expresión (3.1). Este desfase se debe a una diferencia entre los índices de refracción asociados a la luz que se propaga con sus campos vibrando respectivamente en los ejes X e Y, es decir, que la muestra presenta anisotropía óptica. Dada la estructura del material esta anisotropía se debe producir a causa de una distribución no homogénea de las partículas en la matriz de sílice. Como

veremos a continuación, este efecto es más acentuado en las muestras de vycor debido a la estructura de poros de la matriz.



**Figura 4.11.** Parámetros de Stokes de un haz de luz antes y después de pasar por una muestra con matriz de vycor.

En la Figura 4.11 se puede observar que la muestra v-7 produce una rotación espontánea muy elevada ( $8.63^\circ$ ), que no es explicable mediante la imanación remanente. Además, presenta una despolarización del 3.5 % y una eliptización del haz de luz transmitido mucho mayor que en el caso anterior (pasa de 0.006 a  $-0.200$ ), lo que implica diferencias importantes de los índices de refracción asociados a los ejes X e Y. Este comportamiento exhibido por v-7 es característico de todas las muestras con matriz de vycor. Es más, los blancos de vycor también se comportan de igual manera, lo que lleva a suponer que la influencia sobre el estado de polarización del haz transmitido está asociado fundamentalmente a la matriz y, en menor escala, a las partículas de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Con el fin de profundizar más en este comportamiento se realizaron diversos experimentos, en los cuales se determinaron los parámetros de Stokes a medida que se iba rotando sucesivamente la muestra (con el eje de giro coincidiendo con la dirección del haz luminoso). La Figura 4.12 muestra los resultados obtenidos en las muestra m-21, vy1Pr y un blanco de vycor.



**Figura 4.12.** Rotación espontánea, grado de eliptización y grado de polarización del haz transmitido a través de una muestra del grupo 1 (m-22), una del grupo 2 (Vy 1 Pr) y un blanco de vycor.

Todas las muestras estudiadas del grupo fabricado por el método sol-gel presentaron comportamientos semejantes al de m-22, del que se pueden subrayar las siguientes características:

- La despolarización que producen en el haz transmitido es prácticamente despreciable.
- La eliptización producida en el haz es pequeña, en algunas muestras inexistente, siempre menor de 0.1.
- Presentan una rotación espontánea que es explicable mediante la imanación remanente de las partículas.

Dadas las características del material y su proceso de fabricación, debería ser homogéneo a escala macroscópica y no presentar las pequeñas variaciones que aparecen en la Figura 4.12. El hecho de que aparezcan denota una ligera presencia de inhomogeneidades (probablemente agrupamientos desiguales de partículas según direcciones preferentes, como por ejemplo la vertical, durante el proceso de formación).

Las muestras del grupo con matriz de vycor, junto con el blanco, también mostraron un comportamiento similar entre ellos y muy diferente al del grupo anterior:

- Se produce una eliptización mucho mayor (valores de hasta 0.35) del haz transmitido, con una periodicidad de 180°.
- El eje principal de la elipse de polarización está girado respecto a la dirección de polarización del haz incidente. Estos ángulos son muy elevados, no explicables mediante rotación de Faraday, máxime cuando aparecen también en el blanco de vycor. El giro se repite con una periodicidad de 90°.
- Las muestras que contienen partículas despolarizan ligeramente el haz transmitido. Este efecto es más acusado en el blanco de vycor.

Las explicaciones a este comportamiento se han de buscar en la estructura de la matriz de vycor. El mayor número de poros vacíos va asociado a una mayor despolarización del haz transmitido, por lo que cabe atribuir este efecto a la dispersión producida en dichos poros a causa de la diferencia de índice. Se puede comprobar que cuando se rellenan con partículas disminuye la despolarización. En cuanto a la eliptización y el giro del eje principal de la elipse de polarización, estos resultados serían atribuibles a un material birrefringente y dicróico, pero la estructura amorfa del vycor hace pensar más en inhomogeneidades que en anisotropías. Para poder explicar los resultados obtenidos, las inhomogeneidades deberían presentar un patrón definido. Un gradiente radial de densidad de poros podría explicar los resultados. Un grado de dispersión del haz luminoso diferente para las direcciones radial y tangencial podría explicar una mayor transmisión en una u otra dirección y, por tanto, un giro en la elipse de polarización. El desfase en las componentes que produce la eliptización necesitaría dos índices de refracción diferentes, asociados también a direcciones perpendiculares. En ese caso, el tamaño de los poros ( $5 \text{ nm}^1$ ) permitiría la aplicación de las teorías de índice efectivo, con lo que el índice de refracción del medio puede ir asociado al número de poros presentes y variar de forma radial. No obstante no fue un objetivo de este trabajo profundizar en la estructura del vycor, por lo que nos limitamos a buscar soluciones que permitan el aprovechamiento de las diferentes muestras.

De lo expuesto anteriormente se deduce que las muestras con matriz de vycor afectan mucho más al estado de polarización del haz que las fabricadas mediante sol-gel. De hecho, para poder realizar una correcta medida de rotación de Faraday, es necesario buscar la posición en la cual la eliptización es mínima y el giro de la elipse de polarización se puede explicar mediante la imanación remanente.

Para compensar el efecto que producen las muestras con matriz de vycor sobre el estado de polarización del haz transmitido se rellenan los poros con un polímero lo bastante fluido para que se difundiera por la matriz<sup>2</sup>. Este polímero debería tener un índice de refracción lo más cercano posible al del  $\text{SiO}_2$ . El método de rellenar los poros se aplicó a un blanco de vycor y una muestra cargada con partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Con dicho tratamiento, el blanco de vycor dejó de despolarizar y de eliptizar el haz de luz, pasando a tener un aspecto completamente transparente. La muestra cargada de partículas de gamma-ferrita pasó a tener un comportamiento similar a todas las muestras fabricadas por el método sol-gel: el haz de luz transmitido presentaba un grado de polarización medio de 0.984 y la rotación espontánea del plano de polarización adquirió valores en el entorno de  $5^\circ$  para todas las posiciones en que se midió (rotaciones de la muestra entre  $0$  y  $100^\circ$ ). Por último, se comprobó el grado de eliptización introducido en el haz luminoso y de nuevo se redujo a los valores típicos de las muestras del grupo sol-gel, siempre por debajo del valor 0.1 y con periodicidad de  $180^\circ$ .

## CONCLUSIONES

El material bajo estudio afecta al estado de polarización del haz luminoso utilizado para obtener la rotación de Faraday. Este influencia no es determinante en las muestras sol-gel y permite incorporarlas al sistema de medida de la rotación de Faraday sin ningún tipo de preparación especial.

El estudio elipsométrico realizado revela que las matrices de las muestras vycor tienen una parte muy importante de los poros sin rellenar. Esto hace que, mientras que en el primer grupo existen dos componentes (sílice y óxido de hierro), en el segundo grupo aparecen 3 (sílice, óxido de hierro y aire) aparte de las suciedades e impurezas que se alojan en dichos poros y que hacen variar la composición de las muestras con el tiempo (los blancos de vycor se vuelven amarillos y pierden transparencia). La falta de partículas asegura una menor interacción entre ellas que en las muestras sol-gel, pero reduce la eficacia como rotador de estos materiales debido a una influencia muy determinante en el estado de polarización del haz transmitido, hasta el punto de hacer que, en algunos casos, las medidas de rotación de Faraday sean menores que la precisión con la que se está midiendo. Para poder obtener datos fiables a partir de dichos materiales se pueden realizar dos actuaciones:

- Rellenar los poros libres de la matriz de algún material transparente con un índice de refracción similar al de la matriz.
- Situar la muestra en el portamuestras buscando la posición en la cual la eliptización que produce en el haz luminoso se hace cero.

## 4.2. ROTACIÓN DE FARADAY DE LOS NANOCOMPUESTOS DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$

En este apartado se va a abordar el estudio de las propiedades magnéticas de los conjuntos de partículas de gamma-ferrita, utilizando como herramienta la medida de la rotación de Faraday. Se van a plantear una serie de pruebas:

- Temperatura ambiente: estudios en saturación, estudios con campos bajos y estudios en longitud de onda.
- Estudios con temperatura: en saturación y en campos bajos.
- Estudio de la  $\chi_{AC}$ .

### 4.2.1. MEDIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

#### 4.2.1.1. ESTUDIOS EN SATURACIÓN

En este apartado se va a estudiar el comportamiento magnetoóptico del conjunto de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cuando se realizan ciclos de imanación de  $\sim 8000$  kOe de amplitud (cercano a la saturación), como el que se muestra en la Figura 4.13.

La rotación de Faraday es proporcional a la inducción magnética (Capítulo 1) y, por tanto, el resultado típico de un conjunto de partículas es similar al ofrecido por una gráfica de  $B$  vs.  $H$ . Puede observarse en la Figura 4.13 que los extremos de la curva presentan una cierta pendiente. Este hecho va asociado a dos efectos. Por una parte, suponiendo que el material estuviera saturado, la curva presentaría una pendiente debido al incremento de  $H$  que acarrearía el consiguiente incremento de  $B$  y de la rotación producida. Esta pendiente es muy pequeña (asociada a la constante  $C$  de la expresión (1.62)), lo que permite, en la mayoría de los casos, despreciar la influencia de  $H$  cuando se compara con la influencia de  $M$  sobre la rotación de Faraday. Por otra parte, el material no alcanza la saturación debido al fenómeno del *spin – canting* que se expondrá en la discusión posterior.

A partir de estos ciclos se halló la rotación a 0.8 T de cada una de las muestras. La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para aquellas que cumplen los siguientes requisitos:

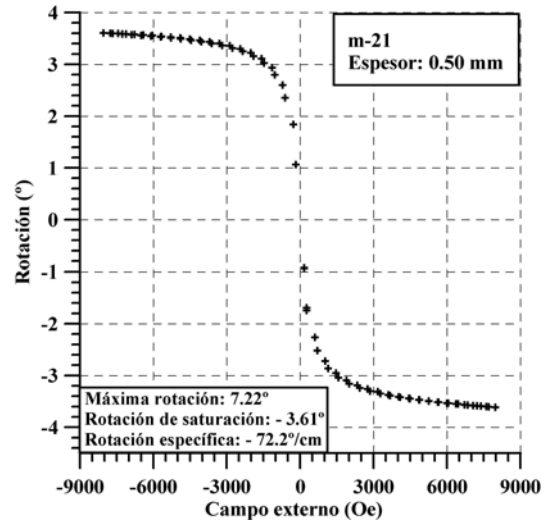


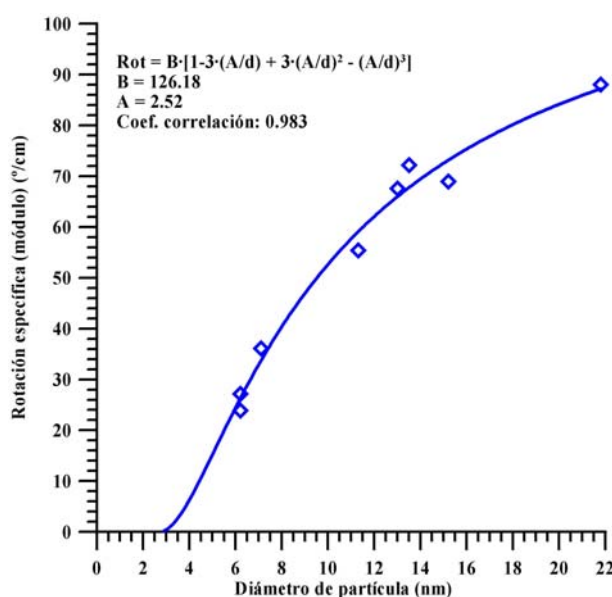
Figura 4.13. Ciclo de imanación de la muestra m-21 obtenido mediante rotación de Faraday.

Muestra	Espesor muestra (mm)	Diámetro partícula (nm)	Rotación a 8 kOe (°)	Rotación específica (°/cm)	Relación volúmenes	Rotación específica efectiva (°/cm)
m-8'	0.38	21.8	-3.35	-88.03	0.70	-125.68
m-14	0.40	15.2	-2.76	-69.00	0.59	-116.63
m-21	0.50	13.5	-3.61	-72.20	0.55	-131.30
m-22	1.22	11.3	-6.77	-55.45	0.48	-115.04
m-35	0.40	7.1	-1.45	-36.13	0.28	-127.77
m-62	0.66	13.0	-4.46	-67.58	0.54	-126.08
m-63	0.41	6.2	-0.98	-23.90	0.22	-107.17
m-77	0.34	6.2	-0.93	-27.21	0.22	-121.98

Tabla 4.1. Resultados experimentales de ciclos de 0.8 T de amplitud realizados a diversas muestras del grupo 1.

- ❑ Es conocido el diámetro medio de partícula a partir del análisis de RX realizado tras su fabricación.
- ❑ La concentración Fe/Si es 18 % molar

Si todas las muestras tienen la misma concentración de partículas, es de esperar que la rotación específica sea la misma para todas ellas. Los resultados presentados en la Tabla 4.1 desmienten esta afirmación y muestran una dependencia con el diámetro medio de las partículas. La Figura 4.14 representa la rotación específica frente al diámetro de partícula. La explicación a esta desviación respecto del comportamiento esperado la podemos encontrar en los efectos superficiales asociados fundamentalmente a defectos en la simetría de la red



**Figura 4.14.** Rotación específica a 8000 Oe de diversas muestras del grupo 1. El ajuste se justifica con la expresión 4.1.

cristalina. De hecho, la rotura de enlaces debida a la existencia de una superficie provoca iones desapareados con momentos magnéticos en direcciones diferentes a las de los momentos de los átomos del núcleo de la partícula. Más aún, la existencia de enlaces entre los átomos de la partícula y los átomos de la matriz es la razón de que los momentos de ciertos átomos queden fijos y que incluso en el seno de campos elevados (> 10 T) permanezcan desalineados respecto al resto de las partículas. Este fenómeno es el llamado *spin-canting*. Su estudio<sup>3</sup> refleja evidencias de comportamientos del tipo *spin-glass* en la superficie de las partículas, así como la

aparición de fuertes tensiones que pueden producir variaciones en los parámetros de red. Este desorden (Figura 4.15) conduce a la existencia de una región en cada partícula que contribuye de forma menor a la imanación de saturación y a elevar su anisotropía. En primera aproximación, y para poder cuantificar este efecto, lo trataremos como una capa superficial con un espesor  $e$  que no se imana. Evidentemente, este efecto será más importante cuanto mayor sea la relación entre la superficie y el volumen de la partícula, es decir, cuanto mayor sea la proporción de átomos fijados respecto de los átomos susceptibles de imanarse y por tanto aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula. De hecho, si se sigue la tendencia de la curva, se observa que llega un momento en que no se produce ninguna rotación. Según este modelo, cuando toda la partícula está formada exclusivamente por la capa externa, los átomos están en su totalidad fijados a la matriz, y el campo magnético (si no es especialmente elevado) no consigue producir rotaciones en los momentos. Llamemos volumen real ( $V_r$ ) al volumen de la partícula, y volumen efectivo al volumen de la partícula descontando el de la capa superficial ( $V_{ef}$ ).

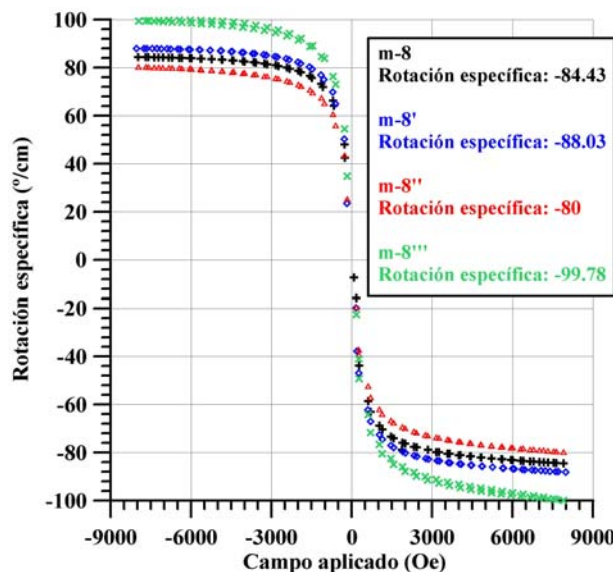
$$\begin{aligned}
 V_r &= \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \\
 V_{ef} &= \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d-A}{2}\right)^3 \\
 \theta_{esp} &= \theta_t \frac{V_{ef}}{V_r} \\
 \theta_{esp} &= \theta_t \left[ 1 - 3\left(\frac{A}{d}\right) + 3\left(\frac{A}{d}\right)^2 - \left(\frac{A}{d}\right)^3 \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

$A$  es dos veces el espesor de la capa desordenada ( $A = 2e$ ) y  $\theta_t$  es la rotación que exhibiría el material si no existiera esa capa superficial desordenada (rotación específica efectiva de la Tabla 4.1). Si se realiza un ajuste con la expresión indicada en la Figura 4.14, y se compara con la expresión 4.1, se obtienen los siguientes valores:

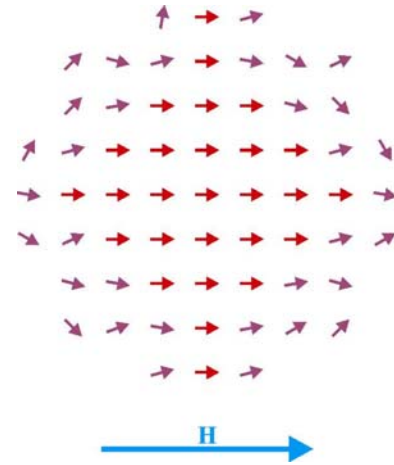
$$\begin{aligned}
 \theta_t &= 126.18 \text{ }^\circ/\text{cm} \\
 e &= 1.26 \text{ nm.}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Este resultado constituye un hito muy importante en este trabajo de investigación, ya que supone la obtención de un parámetro magnético como es el espesor de la capa superficial desordenada a partir de medidas de la rotación de Faraday.

La desviación del promedio de la rotación específica efectiva para un campo de 8000 Oe es lo bastante significativa como para no pasarla por alto y buscar las causas de ello. Ya



**Figura 4.16.** Ciclos de imanación de distintos ejemplares de la muestra m-8 medidos mediante rotación de Faraday.



**Figura 4.15.** Desorden de los momentos magnéticos de la superficie de la partícula.

que la muestra m-8 es la que presenta una mayor rotación, la utilizaremos para comprobar la repetitividad de las medidas. A tal fin se eligieron cuatro porciones del material original y se nombraron como m-8, m-8', m-8'' y m-8'''. Se procedió a medir ciclos de rotación para cada una de ellas. La Figura 4.16 muestra las rotaciones específicas de estas cuatro muestras a 8000 Oe. La rotación específica promedio de estas cuatro medidas es  $-88.06 \text{ }^\circ/\text{cm}$ , por lo que se ha elegido m-8' para representar a todas las



muestras del grupo m-8 en la Tabla 4.1 y en la Figura 4.20. Esta dispersión en los resultados confirma los obtenidos al hallar los coeficientes de absorción y de nuevo nos dan idea de la inhomogeneidad de las distintas muestras.

Aún es necesario hacer otra corrección. En el Capítulo 1, cuando se hace referencia a la imanación de saturación del compuesto, se expresa ésta como la imanación de saturación del material masivo multiplicado por la fracción de volumen del material rotador. No obstante, tanto en la bibliografía referenciada en los capítulos previos como en los resultados computacionales ya aportados se ha tomado esta fracción de volumen  $\rho = 1$ . El material aquí estudiado presenta una relación Fe/Si 18% molar, lo que equivale a un 19.3 % de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en peso, una densidad de  $2.86 \text{ g/cm}^3$  y a un 11.3 % en volumen. Llamaremos factor de escala (FE) a la inversa de la fracción de volumen y para las muestras con concentración 18% molar:  $\text{FE} = \rho^{-1} = 8.85$ . De cara a poder comparar los resultados obtenidos con muestras con distintos tamaños de partículas y distintas concentraciones de material rotador, sería conveniente determinar cual sería la rotación de Faraday que se produciría si todo el espacio estuviera ocupado por material rotador ( $\rho = 1$ ). A partir de la rotación específica efectiva para  $\rho = 0.113$ ,  $\theta_t = 126.18 \text{ }^\circ/\text{cm}$ , se puede calcular dicho dato.

$$\begin{aligned}\theta_{t,\rho=1} &= \theta_t \cdot \text{FE} \\ \theta_{t,\rho=1} &= \mathbf{-1116.7 \text{ }^\circ/\text{cm}}\end{aligned}\tag{4.3}$$

La obtención de este dato supone un intento de homogeneizar los resultados tan dispares que se ofrecen en la literatura sobre rotación de Faraday, debido que el valor generalmente aportado es rotación o rotación específica y éstas dependen del tamaño de partícula, de la concentración y de la matriz en la que están dispersas.

D'Amico<sup>4</sup> et al aportan una rotación de  $-0.2 \text{ }^\circ$  a 800 nm y 0.35 T para una muestra de 25  $\mu\text{m}$  de espesor que contiene un conjunto de partículas de diámetro medio 7 nm de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz de PVA<sup>i</sup>, con una concentración de 1.2 ( $M_{\text{óxido}}/M_{\text{PVA}}$ ). En este artículo los autores no aportan datos sobre el grado de polimerización, lo que conduce al desconocimiento de la densidad de la matriz. Por su parte Bentivegna<sup>5</sup> et al. miden la rotación de un conjunto de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en matriz de sílice, con 10.5 nm de diámetro en un campo de 0.18 T y obtienen una rotación aproximada de  $0.03^\circ$  a 800 nm para muestras de 0.275 mm de espesor y una concentración de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 0.28% en volumen. Este dato supone una rotación específica de  $1.1^\circ/\text{cm}$ . Si estas medidas se hubieran realizado con una concentración del 11.3 % en volumen la rotación específica habría sido de  $44 \text{ }^\circ/\text{cm}$ . En este trabajo se aporta el dato de m-22, que con 11.3 nm de diámetro de partícula ofrece una rotación específica de  $-55.45 \text{ }^\circ/\text{cm}$  en un campo de 8000 kOe.

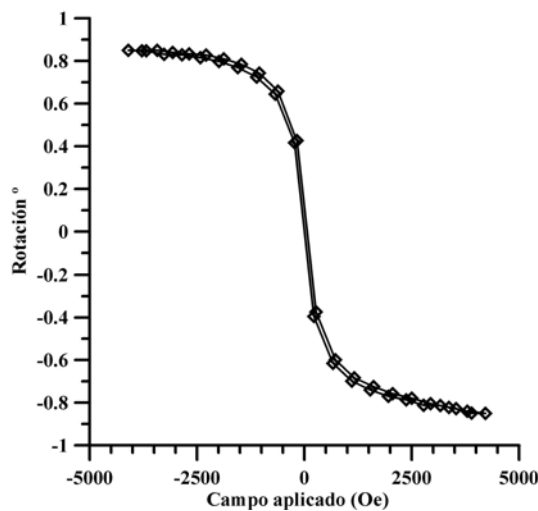
---

<sup>i</sup> Alcohol polivinílico.

	Muestras propias	Bentivegna et al.
Tipo de Matriz	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Campo aplicado	0.8 T	0.18 T
Tamaño (nm)	7.1 / 11.3	10.5
Rotación (°/cm)	-36 / -55	44

**Tabla 4.2.** Comparación de la rotación específica obtenida con los resultados de otros grupos. Todos los datos están referidos a una concentración de un 11.3% de volumen de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por último, se ha indicado que si todas las partículas estuvieran juntas ( $\rho = 1$ ) la rotación específica sería aproximadamente de 1100 °/cm. Wang et al<sup>6</sup>. miden la rotación de Faraday de una lámina delgada de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 550 nm de espesor con un campo de 0.3 T (en saturación) en función de la longitud de onda y para  $\lambda = 800$  nm obtienen un valor en el entorno de 900 °/cm. No obstante, este valor no es significativo dada la dispersión de resultados a la hora de medir rotación de Faraday de láminas delgadas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Capítulo 1).



**Figura 4.17.** Ciclo de histéresis de la muestra de la muestra v3feOf.

La generalidad del resultado (4.3) permite aplicarlo a cualquier conjunto de partículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en matriz de sílice, y más concretamente se puede utilizar para hallar concentraciones desconocidas a partir del ciclo de rotación de una muestra con un tamaño medio de partícula conocido. Se ha realizado un estudio de una muestra en matriz de vycor, v3feOF. El análisis químico demuestra que tiene un 10.4 % de Fe en peso (frente al 19.3 % de las muestras estudiadas) y un tamaño medio de partículas de 10 nm. El grosor de la muestra era de 0.33 mm. El ciclo de rotación obtenido se muestra en la Figura

4.17. La rotación específica a 4 kOe es de -24.2 °/cm.

Si utilizamos el ajuste de la Figura 4.14, encontramos que a un diámetro de 11 nm le corresponde una rotación específica de -57.8°/cm. Esta rotación específica se refiere a muestras con una concentración de 19.3 % de Fe en peso. Si lo calculamos de nuevo para una concentración del 10.4%, se obtiene una rotación específica de -28°/cm, muy en consonancia con los datos obtenidos experimentalmente en las muestras de vycor. De hecho, la rotación específica de v3feOF se ha obtenido a 4 kOe, por lo que es de esperar que, a pesar

de encontrarse cerca de la saturación, a 8 kOe, la rotación específica se aproxime al valor promediado por las muestras fabricadas con sol-gel.

La constante magnetoóptica de Kundt,  $\mathcal{K}$ , se relaciona con la imanación de saturación (1.64). Para poder hacer una estimación de esta constante es necesario conocer la imanación de saturación del material. Debido a que la magnitud de ésta se ve afectada por la concentración de partículas y su tamaño medio, la obtención de  $\mathcal{K}$  deberá hacerse para la rotación específica efectiva escalada por la fracción de volumen y por tanto utilizar la imanación de saturación del material en estado masivo. En los capítulos precedentes se utilizó un valor de  $M_s = 5276$  G obtenido de referencias<sup>7,8</sup> que modelizaban el comportamiento del conjunto de partículas con el fin de comparar los resultados obtenidos. La imanación de saturación del material masivo depende de la temperatura y ese valor está asociado a temperaturas de pocos grados. Estudios experimentales más recientes<sup>9</sup> sitúan la imanación de saturación a temperatura ambiente en valor sensiblemente más bajo, en torno a 3694 G. Con este valor, a partir de (1.64) se obtiene:

$$\mathcal{K} = 0.299 \text{ } ^\circ/(\text{G}\cdot\text{cm})$$

A partir de este dato, conocida la rotación específica, se calcula la imanación de saturación de los compuestos estudiados:  $M_s = \theta_{\text{esp}}/K$ . Los resultados se muestran en la Figura 4.18. La línea azul representa la imanación de saturación teórica calculada a partir de la imanación del material masivo ( $M_{s, \text{bulk}}$ ):

$$M_s = M_{s, \text{bulk}} \frac{V_{\text{ef}}}{V_r} \rho$$

La constante de Kundt se utiliza cuando el material se encuentra saturado. El valor hallado es menos exacto cuanto más lejos nos encontremos de la saturación, y por tanto la validez de los datos obtenidos viene determinada nuevamente por el fenómeno del *spin-canting* de las distintas muestras. De hecho, si se estudian más detenidamente las curvas de imanación se puede ver que aquellas con tamaño medio de partícula más pequeño necesitan campos más elevados para llegar a los mismos niveles de imanación que las de tamaños grandes. La Figura 4.19 ofrece los ciclos de la muestra con mayor tamaño de partícula (m-8'), de una con un tamaño medio (m-21) y de otra con tamaño pequeño (m-63). La gráfica de la izquierda representa las curvas obtenidas experimentalmente, mientras que la gráfica de la

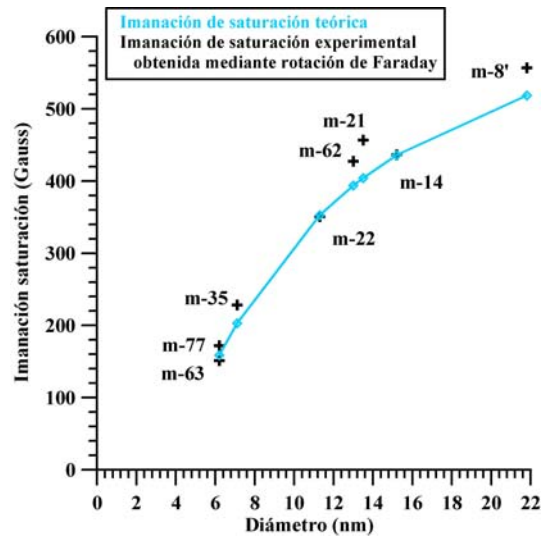
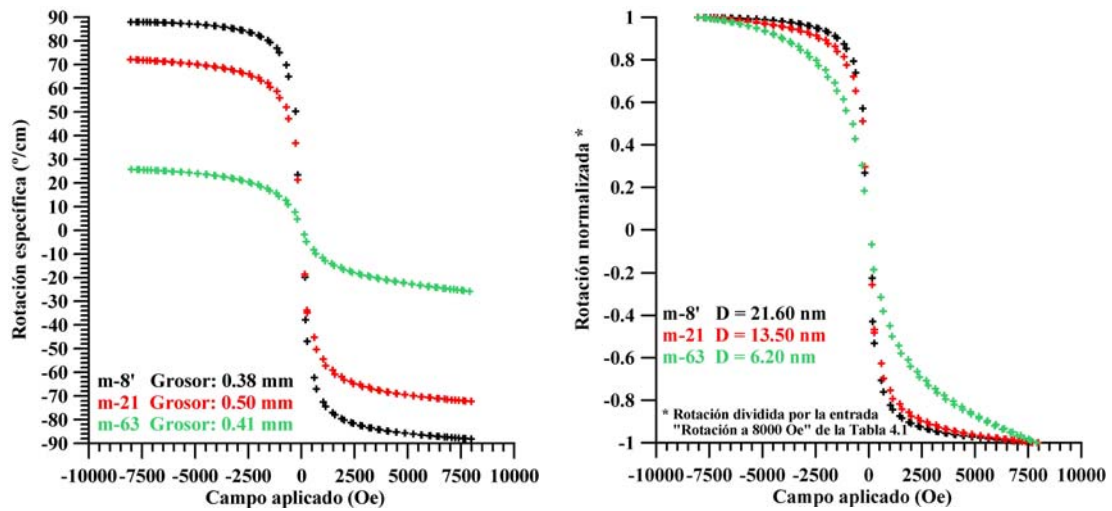


Figura 4.18. Imanación de saturación experimental y teórica en función del diámetro de partícula.



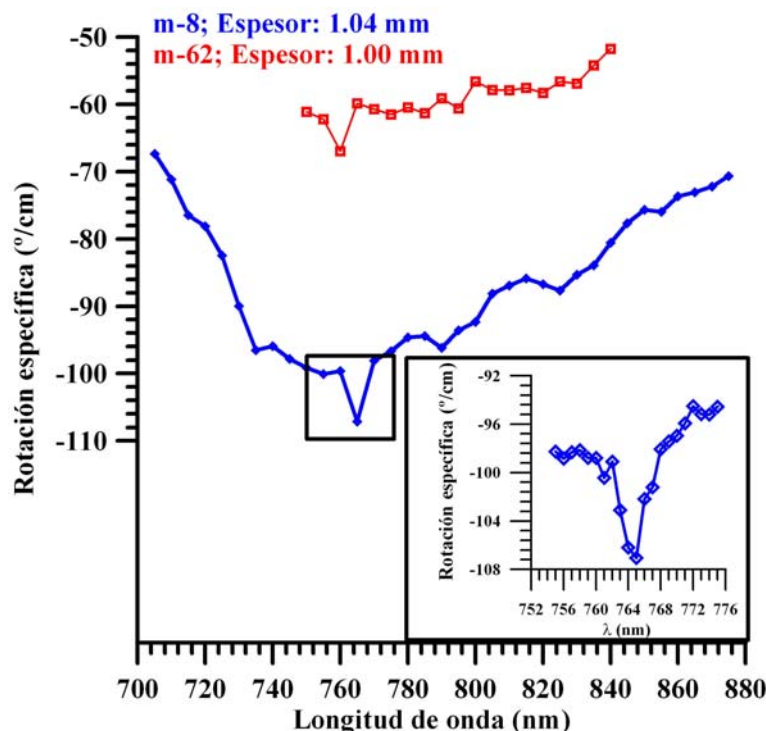
**Figura 4.19.** Ciclos de rotación específica de tres muestras (izquierda). A la derecha están representadas las mismas curvas normalizadas.

derecha ofrece las mismas curvas normalizadas. En esta figura se puede observar claramente como, al disminuir el tamaño medio, el conjunto de partículas tiene más dificultad para imanarse. No se encuentran en el mismo estado de imanación. Por otra parte, al tener todas las muestras la misma concentración, es de esperar rotaciones específicas similares en saturación. Es evidente que esto no es así, y es debido a la gran cantidad de espines fijados en la superficie de las partículas, proporción muy elevada en las muestras con partículas pequeñas, lo que condiciona la saturación a la aplicación de campos muy intensos (en algunos casos, de decenas de T).

#### 4.2.1.2. ESTUDIOS EN LONGITUD DE ONDA

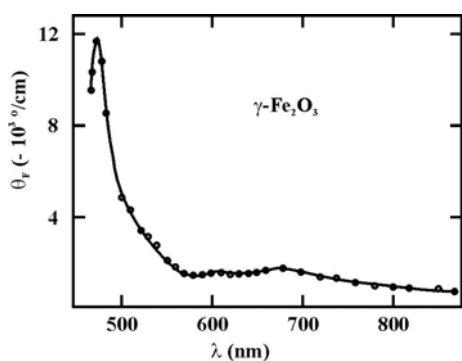
La obtención de los ciclos de histéresis cumple diversos objetivos. Por una parte existe la voluntad de desarrollar un sistema de medida de rotación de Faraday en diversas condiciones. La longitud de onda es un factor fundamental en cualquier tipo de experimento óptico y por tanto el montaje experimental debe ser sensible a este parámetro. En el aspecto científico la motivación es el interés por caracterizar la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Se ha llevado a cabo la medida espectral con la muestra m-8. Cada dato se obtuvo imanando a saturación la muestra en ambos sentidos (8000 y -8000 Oe). El resultado se muestra en la Figura 4.24. Ofrece un comportamiento muy similar al expuesto en la Figura 1.25 en el rango de frecuencias utilizado, que es la parte del espectro con un valor más elevado de rotación de Faraday. Es de destacar en la curva el pico que aparece en el máximo de rotación y que también se referencia<sup>4</sup> en las curvas relativas a las concentraciones C/5, C/25 y C/50 de la Figura 1.25. En dicho trabajo se intenta explicar dicho pico especulando con la hipótesis de que se origine debido a transiciones electrónicas entre estados de iones de la matriz e iones de la superficie de las partículas.



**Figura 4.20.** Rotación de Faraday específica espectral de las muestras m-8 y m-62. El recuadro es un detalle del pico de la m-8.

La máxima rotación entre los estados de saturación fue  $21^\circ$ . La medida se repitió de forma detallada con pasos de 1 nm (recuadro de la Figura 4.20). Además se realizó un espectro a otra muestra m-62, en la cual se comprueba que existe el mismo pico de rotación, aunque ligeramente desplazado. Si se compara con un espectro de rotación de Faraday de una lámina de maghemita de 550 nm de espesor fabricada mediante sputtering<sup>6</sup> (Figura 4.21)



**Figura 4.21.** Rotación específica espectral de una lámina de maghemita fabricada mediante sputtering de 550 nm de espesor (de Wang et al.<sup>6</sup>).

se puede comprobar que este efecto no aparece en las láminas, por lo que se puede atribuir al estado de agregación en forma de nanopartículas.

La región en la que se está trabajando es el infrarrojo cercano (LED de 811 nm), que aunque no es la longitud donde la rotación alcanza su máximo valor, es aconsejable por su mayor transparencia. De hecho, la figura de mérito presenta valores muy parecidos entre 750 y 820 nm ( $\sim -3^\circ$ ), lo que aconseja utilizar la zona del espectro más transparente para poder aportar una mayor precisión a las medidas.

## 4.2.2. MEDIDAS EN TEMPERATURA

Se han realizado diversos ciclos de imanación a las muestras m-8, m-51 y m-78 a distintas temperaturas. Estos ciclos fueron tanto de pequeña amplitud (relación lineal entre el campo aplicado y la imanación) como de gran amplitud (cercanos a la saturación) y se obtuvo información sobre la susceptibilidad, la coercitividad, la imanación de saturación, el estado de los conjuntos de partículas, de la temperatura de bloqueo y la constante de anisotropía. Todos los ciclos se hicieron en un intervalo entre 30 y 200 s, por lo que todos los podemos considerar como medidas DC.

### 4.2.2.1. CICLOS DE PEQUEÑA AMPLITUD

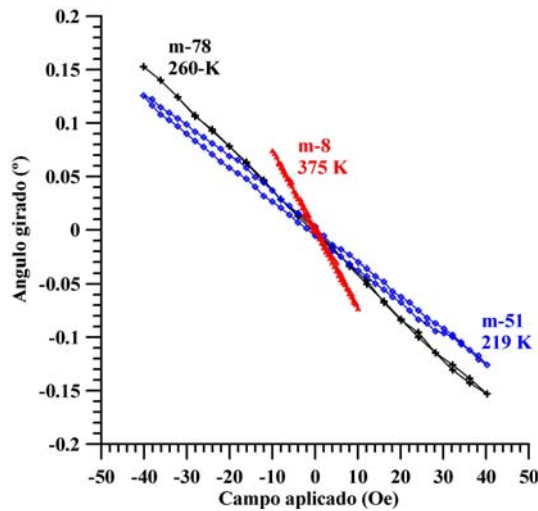


Figura 4.22. Ciclos de imanación de tres muestras: m-51 a 219 K, m-78 a 260 K y m-8'' a 375 K.

Esta prueba se realizó a las muestras m-8'', con un espesor de 0.38 mm, m-51, con 0.41 mm y m-78 con 0.66 mm. El tamaño medio de partícula de m-8'' es 21.8 nm obtenido mediante difracción de RX. Los ciclos se realizaron con amplitudes de 10, 20 y 40 G. A partir de ellos se extrajo la susceptibilidad magnetoóptica. La Figura 4.21 representa un ciclo de cada una de la muestras. Ciclos semejantes se han realizado en el rango de temperaturas que va desde la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido hasta 400 K. Los resultados se exponen en la Figura 4.22. La susceptibilidad magnetoóptica se puede

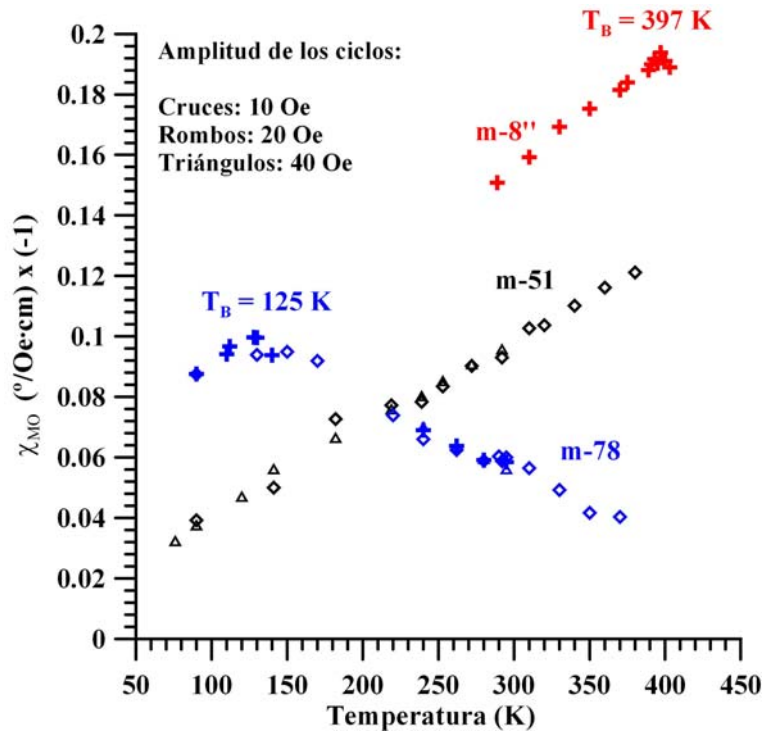
identificar con la susceptibilidad inicial en estos ciclos. En los ciclos con coercitividad esto no es rigurosamente cierto, pero para campos coercitivos tan pequeños se puede realizar la aproximación sin restar validez a los resultados.

La muestra m-78 presenta un máximo de  $\chi_{MO}$  en 125 K, temperatura a partir de la cual comienza a decaer. Por su parte, m-8'' lo alcanza a 397 K. Si comparamos estos resultados con la Figura 1.17, se puede la siguiente conclusión:

La **temperatura de bloqueo** para medidas DC de m-78 y m-8 son

$$\mathbf{m - 78: } T_B = 125 \text{ K}$$

$$\mathbf{m - 8: } T_B = 397 \text{ K}$$



**Figura 4.22.** Susceptibilidad magnetoóptica inicial de las muestras m-8'', m-51 y m-78 obtenidas a distintas temperaturas.

Todo lo contrario podemos decir de la m-51. La susceptibilidad ha estado creciendo constantemente hasta temperaturas cercanas a 400 K y no se ha encontrado el máximo. Temperaturas más elevadas eran desaconsejadas debido a las temperaturas de trabajo de las resinas utilizadas como soporte. Respecto a esta muestra se pueden extraer las siguientes consecuencias:

- Esta muestra no ha entrado en ningún momento en la fase superparamagnética. Tampoco se ha encontrado para temperaturas bajas la región en la que la susceptibilidad es pequeña y constante y se puede aplicar el modelo SW.
- El espectro de temperaturas tan amplio en el cual aumenta la susceptibilidad hace pensar en una distribución de tamaños de partículas muy ancha. En esta distribución deben aparecer partículas pequeñas ( $< 10\text{ nm}$ ) para hacer que no se alcance la región de aplicación del modelo SW, y partículas muy grandes ( $> 20\text{ nm}$ ) que provocan que no se alcance la temperatura de bloqueo.
- El diámetro medio de partícula de m-51 debe pues ser mayor que el de m-78 y el de m-8'', por lo que el volumen medio de m-51 es el mayor de todos.

#### 4.2.2.2. CICLOS CERCANOS A LA SATURACIÓN

En este apartado se va a profundizar en el estudio de la respuesta frente a la temperatura de las distintas muestras iniciada en el apartado precedente. A partir de los resultados obtenidos se va a establecer un método para obtener del diámetro medio de partícula mediante técnicas magnetoópticas. Para ello se van a estudiar los resultados obtenidos en las medidas de las muestras m-8, con un espesor de 0.53 mm y un tamaño medio de partícula obtenido por RX de 21.8 nm y m-78, con un espesor de 0.66 mm.

Cabe destacar que todos los ciclos realizados en esta sección a m-8 presentan coercitividad. Este hecho unido al extenso rango de temperaturas en el que aumenta la susceptibilidad inicial (Figura 4.22) indica que en ningún momento se encuentra en la fase superparamagnética y que, al igual que para el caso de m-51, existe una distribución muy ancha de partículas y un tamaño medio elevado.

Por otra parte, ninguno de los ciclos realizados a m-78 por encima de 130 K exhiben coercitividad, lo que demuestra su carácter superparamagnético. Además, todos los ciclos son similares en forma, variando tan sólo su amplitud en relación inversa a su temperatura. Todos ellos se superponen en una gráfica de rotación frente a  $H/T$  (Figura 3.25) Por debajo de 130 K se comienza a apreciar una deformación de los ciclos respecto a los realizados a temperaturas más elevadas.

La Figura 4.24 muestra varios ciclos realizados a m-78 y m-8 a distintas temperaturas. Como puede apreciarse observando los ciclos, un campo 1200 Oe no es suficiente para conseguir saturar las muestras, pero sí lo es para hacer que se cierren completamente los ciclos que presentan coercitividad. Por tanto podremos establecer comparaciones entre ambas muestras.

De estos ciclos se puede obtener información acerca de la evolución de la imanación de saturación en función de la temperatura y de la evolución de la coercitividad (en m-8) también en función de la temperatura.

La imanación de saturación es función de la temperatura. Aunque comúnmente aceptado, esta afirmación no es completamente cierta. La imanación de saturación implica una alineación completa de todos los momentos magnéticos del material. A partir de cierta temperatura son necesarios campos muy elevados para conseguir este estado. Así que en la práctica lo que vamos a hacer en este trabajo es elegir un campo para el cual el material se encuentre en la aproximación a la saturación e indicar la imanación cuando se le someta a dicho campo. Según se eleva la temperatura, la agitación térmica provoca un aumento del desorden de los momentos magnéticos y la “imanación de saturación” disminuye a partir de un valor inicial cuando  $T = 0$  K, hasta alcanzar la temperatura en la cual la fase gamma se convierte en fase alfa. Tal como se definió en (1.36), la amplitud de los ciclos de imanación es proporcional a la imanación de saturación del material y si disminuye ésta, también deben hacerlo los ciclos.



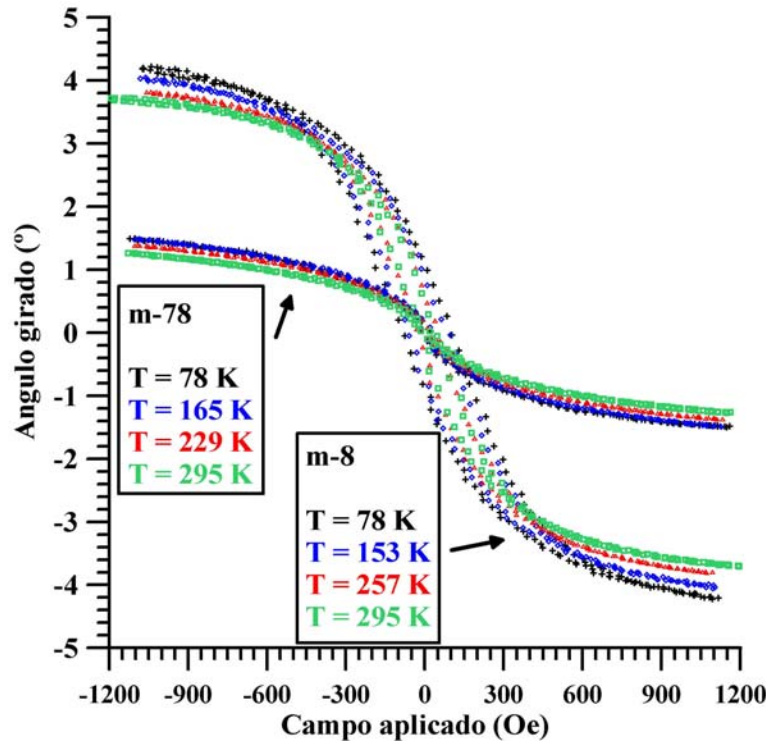


Figura 4.24. Ciclos de histéresis de m-8 y m-78 realizados a distintas temperaturas.

Este efecto se puede comprobar en las dos curvas presentadas en la Figura 4.25. Expresan la evolución de la imanación en función de la temperatura de las muestras m-8 y m-78 cuando se realizan ciclos de 1200 Oe de amplitud. El resultado obtenido es una rotación específica de m-8 y m-78, extrapolada a 0 K, de 81.90 y 26.16 °/cm respectivamente.

Este resultado permite realizar una comparación entre ambas muestras y establecer una relación directa entre los tamaños de las partículas de ambas con el fin de estimar el tamaño medio de partícula de m-78. La relación se puede obtener directamente de la rotación específica y el diámetro medio de partícula a partir del ajuste realizado en la Figura 4.14, aunque para utilizar este método habría sido necesario que el ciclo de m-78 tuviera una amplitud de 8000 Oe, ya que las rotaciones utilizadas para calcular dicho ajuste se tomaron con ese campo.

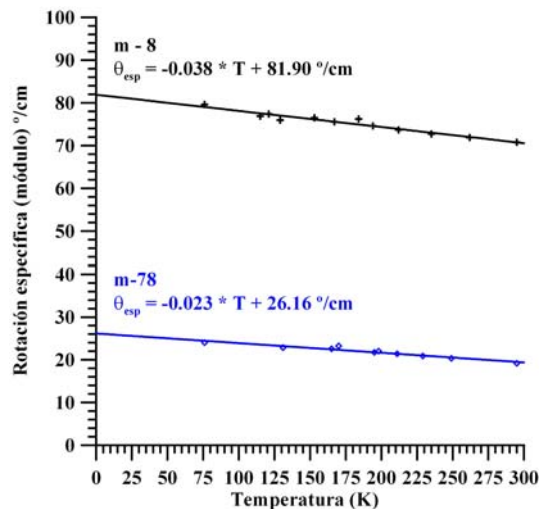


Figura 4.25. Rotación específica de m-8 y m-78 en función de la temperatura a 1200 Oe.

La comparación entre los tamaños medios de las partículas de m-8 y m-78 se va a realizar a partir de la extrapolación de la rotación específica a 0 K. La relación entre las rotaciones específicas y los diámetros medios de las partículas se expresa mediante (4.1):

$$\begin{aligned}\theta_{esp,8} &= \theta_t \cdot \left[ 1 - 3 \cdot \left( \frac{A}{d_8} \right) + 3 \cdot \left( \frac{A}{d_8} \right)^2 - \left( \frac{A}{d_8} \right)^3 \right] \\ \theta_{esp,78} &= \theta_t \cdot \left[ 1 - 3 \cdot \left( \frac{A}{d_{78}} \right) + 3 \cdot \left( \frac{A}{d_{78}} \right)^2 - \left( \frac{A}{d_{78}} \right)^3 \right] \\ \frac{\theta_{esp,78}}{\theta_{esp,8}} &= \frac{26.16}{81.90} = \frac{\left[ 1 - \left( \frac{A}{d_{78}} \right) \right]^3}{\left[ 1 - \left( \frac{A}{d_8} \right) \right]^3}\end{aligned}\tag{4.4}$$

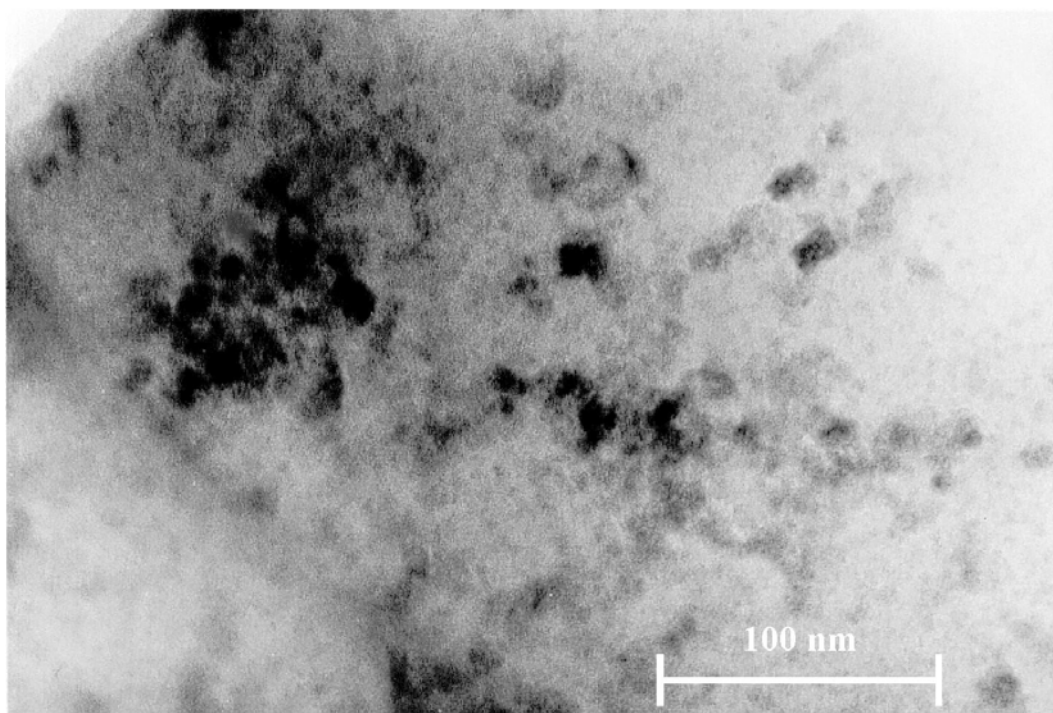
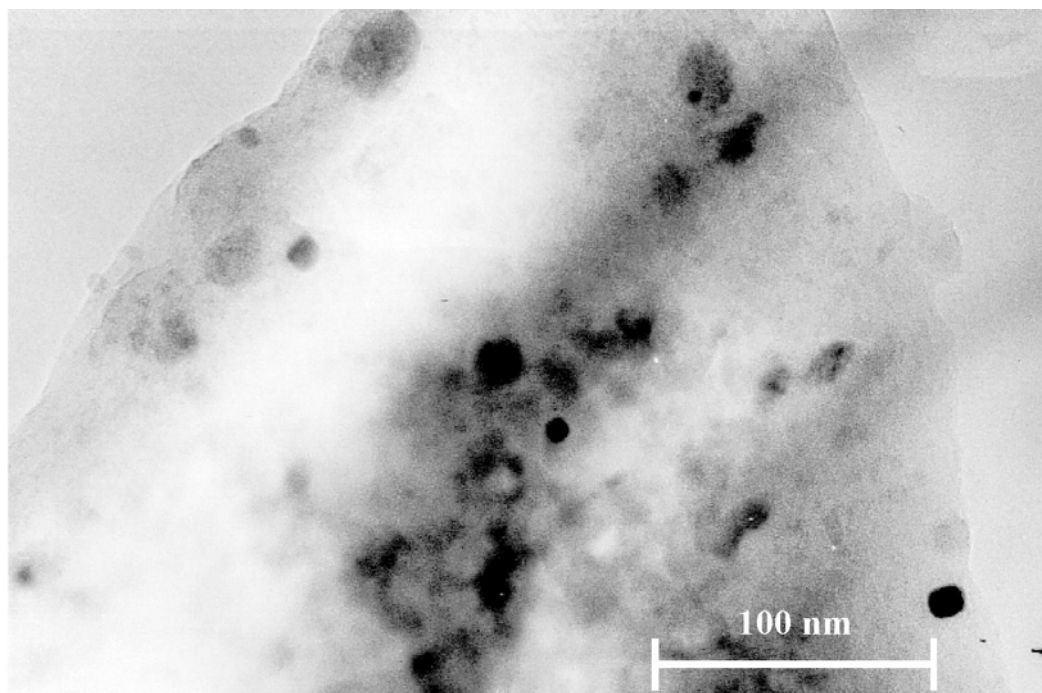
El parámetro A y el diámetro medio de m-8 son 2.52 y 21.8 nm respectivamente. Con estos valores, el diámetro medio de m-78 es:

$$d_{78} = 6.3 \text{ nm}$$

Llegar a este valor supone la consecución de otro de los objetivos fundamentales de este trabajo: el desarrollo de un sistema de medidas capaz de obtener por métodos magnetoópticos uno de los parámetros más importantes de los conjuntos de nanopartículas: su diámetro medio. La importancia que se le da a este resultado exige la comprobación del mismo y para ello se ha realizado un estudio de m-78 mediante microscopía electrónica de transmisión.

Para realizar este estudio se eligió una porción significativa del material y se realizaron diversas fotografías de regiones diferentes. Asimismo se realizó un diagrama de difracción de electrones y análisis químico (Figuras 3.3 y 3.4). La identificación del parámetro de red y los planos cristalográficos confirmaron que el material de las partículas era la fase gamma del óxido de hierro.

Para encontrar el diámetro medio se estudiaron las imágenes obtenidas del compuesto (en la Figura 4.26 se muestran dos imágenes tomadas con 322 000 aumentos). Una primera inspección visual da idea de la dispersión de los tamaños de las partículas. Para hallar el diámetro medio se realizó un conteo de partículas sobre estas imágenes. Los resultados se exponen en la Tabla 4.3.



**Figura 4.26.** Imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión de la muestra m-78 con 322 000 aumentos.

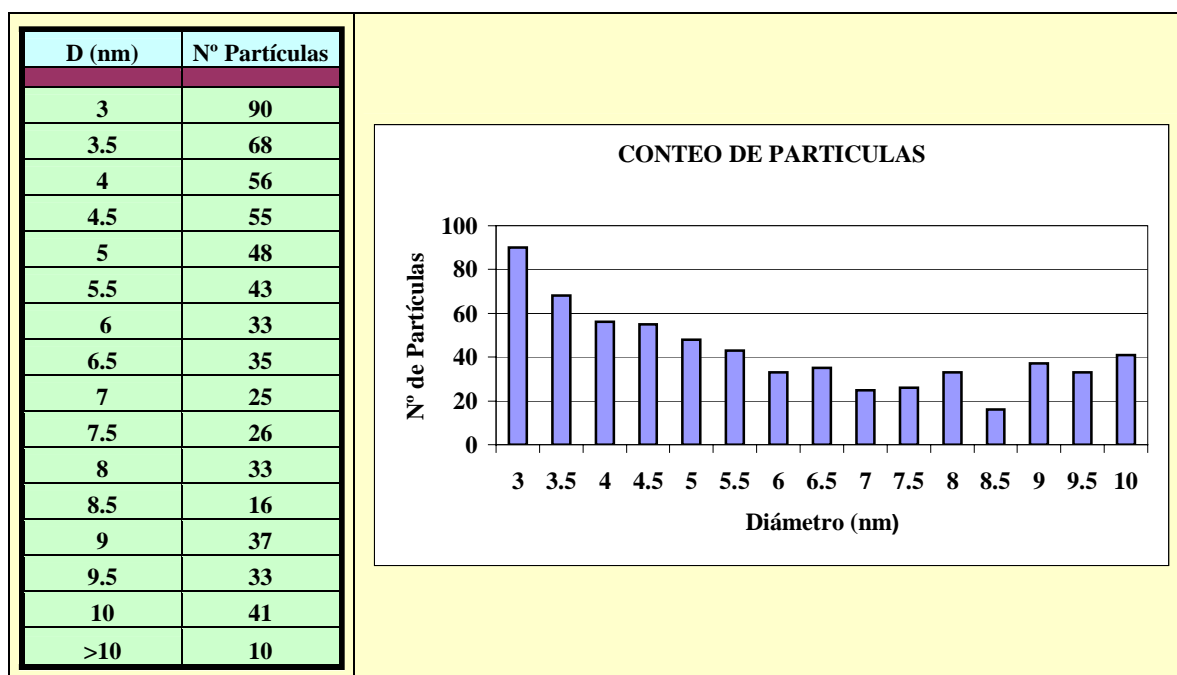


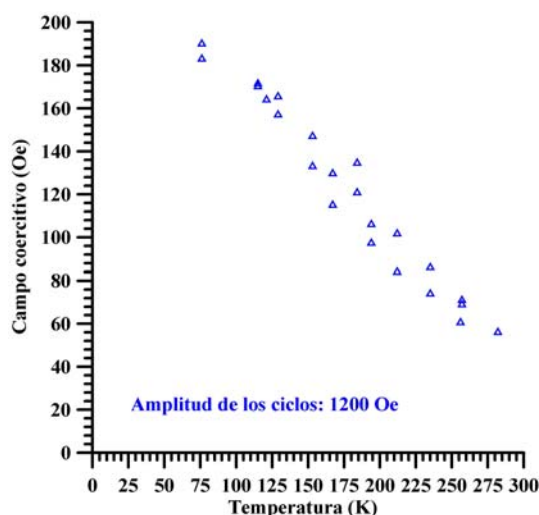
Tabla 4.3. Resultados del conteo de partículas de las imágenes tomadas mediante técnicas TEM.

Se han identificado un total de 649 partículas en las distintas imágenes y se han distribuido por tamaños según se indica en la Tabla 4.3. El diámetro medio de todas las partículas contadas es:

$$d_m = 5.9 \pm 2.4 \text{ nm}$$

A partir este resultado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. **El diámetro medio de partícula está en completo acuerdo con los resultados obtenidos mediante métodos magnetoópticos.**
2. La relación de tamaños es muy amplia y no obedece a las estructuras habitualmente referenciadas como son distribuciones gaussianas o lognormales.
3. Las partículas son aproximadamente esféricas y orientadas al azar, pero no están distribuidas de forma uniforme y existe una fuerte interacción entre ellas. El resultado de esta interacción es elevar la temperatura de bloqueo.



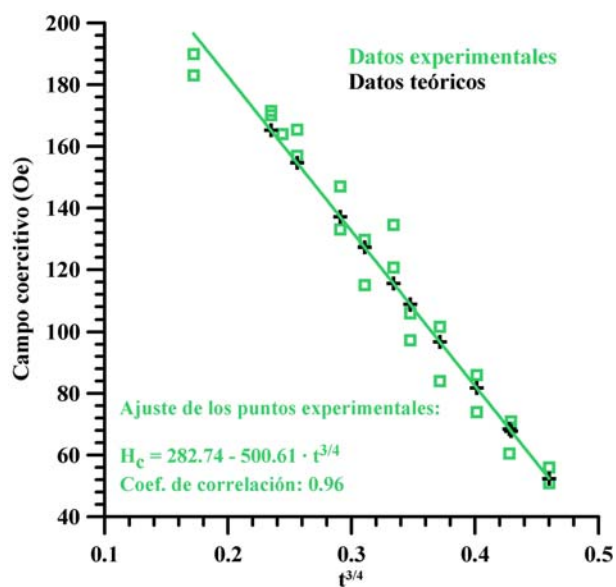
**Figura 4.27.** Campo coercitivo de m-8 en función de la temperatura obtenidos experimentalmente.

Retomando las medidas en temperatura se observa que aún se puede obtener más información de las medidas realizadas. A partir de los ciclos realizados a m-8 se obtuvo el campo coercitivo en función de la temperatura. En cada ciclo se hicieron pasar por el electroimán corrientes de hasta 3 A (generan campos de hasta 1200 Oe). Cada ciclo se completó en un tiempo de 100 s y se pueden ver algunos ejemplos en la Figura 4.24. Los campos coercitivos obtenidos se muestran en la Figura 4.27.

Como es de esperar, el campo coercitivo disminuye con la temperatura.

Se han intentado reproducir los puntos de la gráfica mediante una simulación computacional, pero no se ha podido ajustar a los desarrollos realizados tanto para tamaños de partículas únicos como para distribuciones lognormales o gaussianas, probablemente debido a la existencia de una distribución de tamaño de partícula diferente a las indicadas. No obstante, el uso de las magnitudes reducidas evita la dependencia de los resultados con los volúmenes de las partículas, por lo que éstos son independientes del tipo de distribución de tamaños presente en la muestra.

La Figura 4.22 indica una temperatura de bloqueo de m-8 de 397 K. Una vez conocida ésta se pueden utilizar las magnitudes reducidas y es posible representar el campo coercitivo frente a  $t^{3/4}$ . La extrapolación hasta 0 K nos indica el campo coercitivo que tendría la muestra, lo que permite deducir el campo de anisotropía,  $H_a$  a partir de (1.4), ya que  $h_c$  debe ser 0.479 a 0 K. En la Figura 4.28 se muestran en verde los datos experimentales representados frente a  $t^{3/4}$ . El ajuste extrapolado a 0 K arroja un valor de  $H_c = 282.74$  Oe, lo que equivale a un campo de anisotropía  $H_a = 589.04$  Oe.



**Figura 4.28.** Campo coercitivo de la muestra m-8 en función de la temperatura reducida, obtenidos a partir de las medidas experimentales (verde) y de forma teórica a partir de la expresión (2.1).

En el Capítulo 2 se describe el comportamiento del campo coercitivo a través de las magnitudes reducidas y se obtiene para el campo reducido la expresión  $h_c = 0.479 - 0.85 \cdot t^{3/4}$ .

Las cruces negras de la figura 4.32 son datos teóricos obtenidos a partir de (1.4) ( $H_c = h_c \cdot H_a$ ) y los valores  $H_a = 589.04$  Oe y  $h_c = 0.479 - 0.85 \cdot t^{3/4}$ .

Como puede comprobarse en la figura 4.28, **existe un perfecto acuerdo entre las simulaciones computacionales y los datos experimentales**. De hecho, el ajuste de los datos experimentales expresados en Oe tiene una pendiente de -500.61. Si dividimos este valor por el campo de anisotropía para obtener las magnitudes reducidas, la pendiente que se obtiene es exactamente -0.85, que es la reflejada por la expresión (2.1) para ciclos realizados en un tiempo de 100 s.

Por último, a partir del campo de anisotropía, se puede hacer una estimación de la constante de anisotropía mediante la expresión (1.3). Según tomemos el valor de la imanación de saturación ofrecido por las referencias [7] (5276 G) ó [9] (3694 G) se obtiene para  $K$  un valor de  $1.2 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> y  $0.8 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> respectivamente. Parece razonable hacer una estimación de la constante de anisotropía de partículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en matriz de SiO<sub>2</sub> de tamaño medio en el entorno de 20 – 25 nm de la forma:

$$K \approx 10^4 \text{ J/m}^3$$

Este es otro resultado remarcable en el conjunto de este trabajo. Supone la obtención de un nuevo parámetro, la anisotropía magnética, y la predicción del campo coercitivo del conjunto de partículas a cualquier temperatura a partir de medidas realizadas por métodos magnetoópticos. Asimismo, supone una verificación experimental de los resultados obtenidos mediante las simulaciones computacionales, y refleja la conveniencia de utilizar las magnitudes reducidas.

#### 4.2.3. ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE ANISOTROPIA

Los distintos métodos experimentales utilizados y los resultados obtenidos reflejan la validez del estudio de las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas nanométricas mediante efecto Faraday, pudiéndose abordar el cálculo de tamaños de partículas, de temperaturas de bloqueo, de susceptibilidades iniciales, de imanaciones de saturación y de constantes de anisotropía. Tal vez este último sea el tema que en la actualidad más inquietud suscita y más trabajos acapara. En las nanopartículas la anisotropía asociada a la superficie domina sobre la anisotropía de volumen y por tanto su estudio es también un estudio de las propiedades de dichas superficies que son las regiones de transición óxido – matriz.

En el apartado dedicado a los campos coercitivos se halló un valor de anisotropía del orden de  $K \approx 10^4$  J/m<sup>3</sup> para partículas de 21.8 nm de diámetro medio. En la muestra m-78, aunque no se han realizado ciclos con presencia de campos coercitivos, también es posible deducir un valor de la anisotropía a partir de los resultados experimentales. En las medidas DC se puede observar que la temperatura de bloqueo es 124.6 K. Tal como se indicó en el Capítulo 1, el tiempo de relajación es igual al tiempo de medida característico ( $\mathcal{T} = 17$  s) a

esa temperatura  $\tau_0$  adopta un valor entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  s para la maghemita. Con estos datos y utilizando la expresión (1.41) se puede obtener la constante de anisotropía y las barreras de energía de las partículas.

$$\begin{array}{lll} K = 3.87 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3; & E = 4.37 \cdot 10^{-20} \text{ J} & (\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}) \\ K = 4.23 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3 & E = 4.78 \cdot 10^{-20} \text{ J} & (\tau_0 = 10^{-10} \text{ s}) \end{array}$$

La discusión sobre la anisotropía de las partículas está aún vigente debido al concurso de numerosos factores que hacen difícilmente estimable de forma teórica un valor concreto. Lo que sí parece poner de acuerdo a los investigadores es el hecho de que la anisotropía superficial domina a la anisotropía de volumen para partículas suficientemente pequeñas.  $K_l$  para la maghemita en estado masivo<sup>10</sup> es  $-2.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  en la dirección [110]. La barreras de energía de partículas de 6 nm de diámetro con esta anisotropía es de  $2.8 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Es evidente que estos resultados no explican las medidas experimentales y que existe otra contribución mayor que la de volumen en las muestras estudiadas. La anisotropía de superficie<sup>11</sup> de la maghemita (en matriz de PVA<sup>ii</sup>) tiene un valor de  $6 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ , lo que representa una energía de  $6.78 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ , más cercano al valor experimental, pero aún de menor magnitud. Cada dificultad que han de vencer las partículas para poder saltar las barreras, supone un aporte de energía. Para poder cuantificar de forma conjunta contribuciones de volumen y de superficie se desarrolló el concepto de constante de anisotropía efectiva<sup>12</sup>, que supone dividir la suma de energías (volumen y superficie) por el volumen de la partícula  $K_{eff} = K_v + (6/D) \cdot K_s$  (por ejemplo,  $K_{eff} = 8.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  para partículas de 6 nm de ferritas de manganeso).

Si utilizamos la anisotropía de las partículas de 21.8 nm de diámetro (m-8) y las de las partículas de 6 nm de diámetro (m-78) se puede llegar a una estimación de cual es la anisotropía de superficie y cual es la anisotropía de volumen de ambas por medio de la expresión de la constante efectiva, que es lo que se mide experimentalmente. Si admitimos que la anisotropía asociada a la interfaz  $\text{SiO}_2 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es la misma en las dos muestras y la anisotropía de volumen también lo es, y comparamos las constantes efectivas de ambas muestras se obtiene que:

$$\begin{array}{l} K_s \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2 \\ K_v \approx -1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3 \end{array}$$

La constante de anisotropía de superficie obtenida es un orden de magnitud mayor que el indicado en la referencia [11]. Este dato está en acuerdo con el grosor de la capa desordenada obtenido. En dicha referencia se indica que esta capa tiene un grosor de 0.35 nm en partículas de entre 2.7 y 7.1 nm de diámetro, mientras que en este trabajo, las partículas estudiadas presentan una capa de 1.25 nm de grosor (1.5 veces una celda unidad) y un diámetro de 6 nm.

---

<sup>ii</sup> Los resultados obtenidos con matrices de sílice son comparables a los obtenidos con matrices de PVA, por lo que es de suponer que la anisotropía en las superficies  $\text{SiO}_2 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{PVA} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  también lo sean.

La anisotropía de volumen es también 4 veces mayor que la referenciada. En este caso, una posible interpretación de dicho incremento se encuentra en la fuerte interacción entre partículas descrita a partir de las imágenes de microscopía. Esta interacción eleva la energía requerida para producir una rotación en la partícula.

Por último, si nos fijamos en la barreras de energía asociadas a las anisotropías superficiales ( $\sim 5.7 \cdot 10^{-20}$  J para partículas de 6 nm) y de volumen ( $\sim 1.1 \cdot 10^{-20}$  J también para partículas de 6 nm considerando todo el volumen) se puede comprobar que la anisotropía superficial domina a la anisotropía de volumen. De esta forma el fenómeno del *spin-canting* se convierte en un mecanismo fundamental en la respuesta de las partículas ante un campo magnético influyendo de forma muy significativa tanto en la imanación de saturación del conjunto de partículas como en las propiedades que dependen de la constante de anisotropía, como son el campo coercitivo y la temperatura de bloqueo, y por consiguiente la susceptibilidad.

#### 4.2.4. ESTUDIO DE LA $\chi_{AC}$

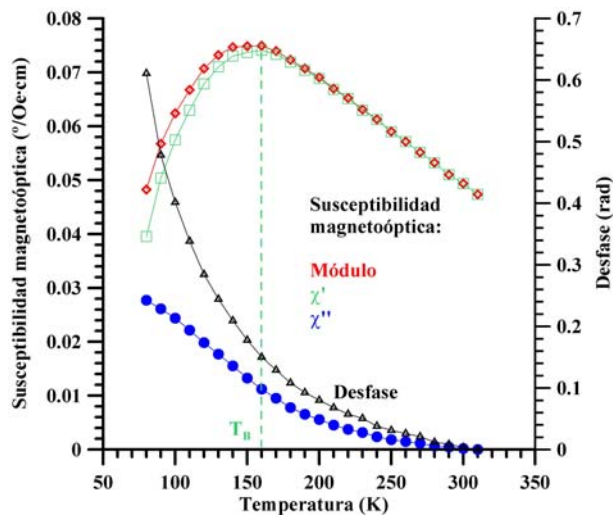


Figura 4.29. Medida de la susceptibilidad magnetoóptica AC de la muestra m-78 obtenidos a 9 Hz.

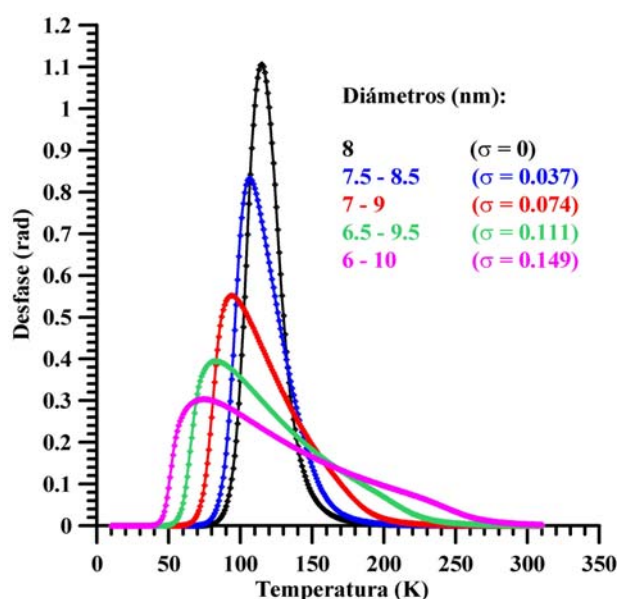
El estudio experimental de la susceptibilidad AC entraña una mayor dificultad técnica que las medidas DC. Para realizarlas se ha recurrido al montaje expuesto en el Capítulo 3 y se han realizado, con la muestra m-78, medidas de temperatura a distintas frecuencias. Para ello se hizo pasar corriente alterna de 50 mA de amplitud máxima a través de las bobinas descritas para conseguir campos magnéticos alternos de valor máximo 10 G en la muestra. A través del amplificador *lock-in* se recogieron el módulo y el desfase respecto al campo creado de la rotación de Faraday. A partir de estos datos se pueden obtener la componente real e imaginaria de la rotación y por tanto de la susceptibilidad magnetoóptica.

Tan sólo se han podido obtener resultados a frecuencias bajas ( $< 10$  Hz). Este rango de frecuencias, a pesar de ser muy reducido, es suficiente para obtener resultados que demuestran el funcionamiento del montaje experimental. En la Figura 4.33 se observa la medida realizada a 9 Hz. Puede comprobarse que la temperatura de bloqueo a esa frecuencia



se encuentra alrededor de los 160 K. Llama la atención en esta gráfica, el amplio rango de temperatura en la que existe un desfase apreciable.

Si comparamos los resultados experimentales con el modelo teórico presentado en el Capítulo 2 (Figura 2.11) se observa que el desfase, y por tanto la componente imaginaria de la susceptibilidad presenta máximos mucho más estrechos que el de la Figura 4.29. Este hecho es un claro indicador de la presencia de una distribución de partículas en lugar de un único diámetro. La Figura 4.30, utilizando el modelo teórico, muestra el desfase obtenido para distintas distribuciones lognormales de diámetros de partícula, siempre alrededor de un valor central de 8 nm, tomando como parámetros de la medida  $K = 1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  y  $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$ . Parece evidente que la forma de la curva del desfase de 4.29 indica una distribución de tamaños bastante ancha, si se compara con la Figura 4.30.



**Figura 4.30.** Desfase entre la imanación y el campo aplicado, calculados a 62 Hz para distintas distribuciones lognormales de tamaño de partícula, de diámetro medio 8 nm y diversos anchos de distribución.

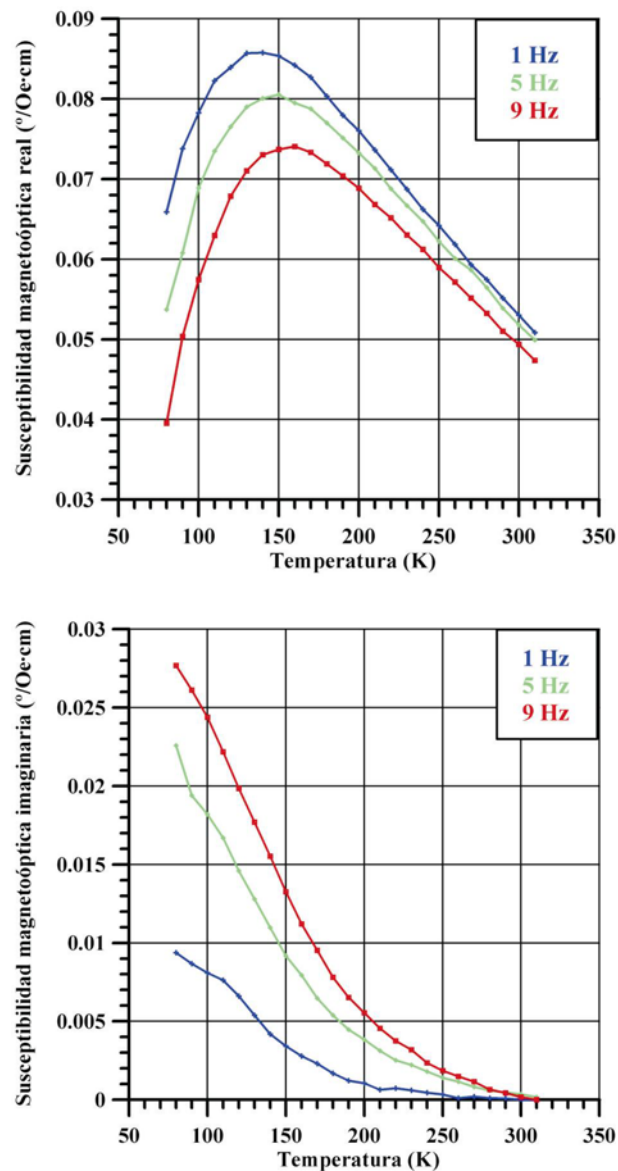
Se han intentado ajustar los datos experimentales a los teóricos, y aunque los resultados son cualitativamente semejantes (comparar las Figuras 4.29 y 4.30), no es posible superponerlos a conjuntos con diámetros de partículas individuales ni a conjuntos con distribuciones gaussianas o lognormales de diámetros de partículas. De nuevo la disparidad es atribuible a la variedad de tamaños de partículas confirmada por la microscopía de transmisión que no se ajusta a las distribuciones indicadas.

En las imágenes de TEM, aparte de las conclusiones aportadas anteriormente, se puede observar

una configuración singular que no se ha encontrado previamente en la literatura. Las agrupaciones de partículas tienden a presentar el mismo tono de gris en las imágenes, es decir, sus ejes cristalográficos están todos en una misma dirección. Posiblemente las partículas de estas agrupaciones tengan contacto físico, es decir, que los poros de la matriz no están completamente cerrados, lo que provoca un crecimiento ordenado de la red cristalográfica que se propaga a varios poros contiguos. Los momentos magnéticos de estas partículas adyacentes son paralelos tanto en ausencia de campo magnético como en presencia de éste, especialmente cuando la agitación térmica es pequeña. Los momentos magnéticos paralelos son una configuración muy estable y por tanto la interacción se ve fuertemente incrementada y ya a frecuencias pequeñas, el grupo de partículas sigue difícilmente el campo. Esto podría explicar el hecho de que las temperaturas de bloqueo de esta muestra sean más elevadas de lo esperado. Asimismo, puede explicar que gran cantidad

de las muestras examinadas, con tamaños de partículas pequeños no alcancen la fase superparamagnética a temperatura ambiente. Esta hipótesis sobre la interacción de las partículas se ve también apoyada por los valores de las constantes de anisotropía, mayores de lo habitual.

Por último, para terminar con la exposición de resultados experimentales obtenidos, se muestra la Figura 4.35 que contiene las medidas realizadas sobre m-78 a 1, 5 y 9 Hz.



**Figura 4.31.** Componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnetoóptica de m-78, medidas a varias frecuencias.

#### 4.2.5. ESTUDIOS CON CAMPOS BAJOS A TEMPERATURA AMBIENTE

En este apartado se ha desarrollado un estudio del comportamiento de las diferentes muestras desde un planteamiento completamente diferente a los anteriores. Se procede a determinar la susceptibilidad magnetoóptica en ciclos magnéticos no necesariamente cerrados a sabiendas de que los parámetros que se obtienen sólo son representativos de esa historia previa. El objeto es determinar un valor de esta susceptibilidad que nos suponga un indicador del valor que usaremos en nuestros sensores del campo terrestre. Se pretende describir la respuesta del conjunto de nanopartículas ante campos bajos, en condiciones semejantes a las que encontrará el sensor durante su funcionamiento.

De cara a obtener la mejor respuesta, es deseable que la muestra elegida posea la mayor susceptibilidad magnetoóptica posible. Como se ha visto en los apartados precedentes, ésta depende (suponiendo que todas las muestras tienen la misma concentración de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) del tamaño de partícula y de la temperatura a la que se realice el experimento. En un amplio rango de temperaturas, cuanto mayor sea el diámetro medio de las partículas, mayor será la rotación del material. No obstante, el hecho de elegir rotadores con partículas

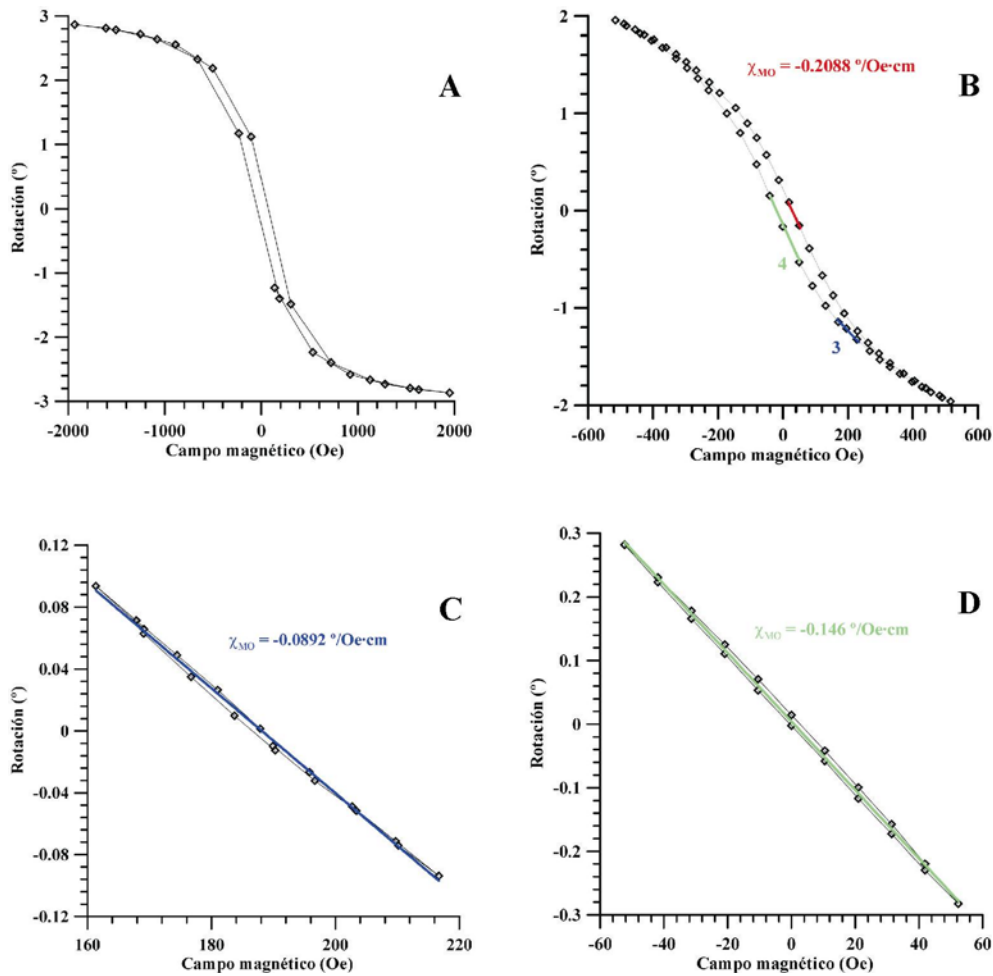


Figura 4.32. Ciclos de imanación para varias amplitudes de ciclo en la muestra m-8'

“grandes”, hará que, probablemente el material no se encuentre en la fase superparamagnética a temperatura ambiente. Esto conlleva la aparición de ciclos de histéresis y una falta de repetitividad en las medidas debido a la dependencia con la historia previa.

El comportamiento del sistema de partículas ante campos bajos, es decir, campos en los que la respuesta magnetoóptica es lineal frente al campo aplicado, difiere sensiblemente de la respuesta del material ante la saturación, debido a que ahora no se realizan ciclos completos, lo que hace que los resultados dependan de la región de éste en la que nos encontremos. Se ha utilizado la muestra m-8' para realizar un seguimiento ante campos de diversa magnitud. La Figura 4.32 muestra la evolución de los ciclos (no saturantes) medidos con dicha muestra cuando se aplican campos cada vez más pequeños.

La Figura 4.32 A representa un ciclo completo. Este ciclo es similar al de la Figura 4.13. Tan sólo falta la aproximación a la saturación, pero al cerrarse en los dos extremos puede observarse la coercitividad de la muestra a temperatura ambiente. La Figura 4.20 B representa un ciclo más pequeño. Se puede observar un “campo coercitivo” sensiblemente menor que el de la gráfica anterior. La línea roja representa la zona en la que la “susceptibilidad magnetoóptica” es mayor, ya que corresponde al momento en que se produce la mayor inversión de las poblaciones de los dos estados estables de las partículas a causa del campo aplicado. Es por tanto el mayor valor que puede presentar esta muestra. Sobre este ciclo se han elegido dos zonas (azul en la gráfica C y verde en la D), sobre los que se han realizado medidas aparentemente lineales. Al presentar un cierto ancho, ninguno de estos ciclos, estrictamente hablando, son lineales. No obstante, el ancho es tan pequeño que el error cometido es despreciable cuando se considera la respuesta del material como lineal frente al campo.

Los ciclos C y D tienen una amplitud de 30 y 55 Oe respectivamente. El campo con el que se va a medir en la órbita terrestre es 500 veces menor, por lo que una respuesta lineal está prácticamente asegurada, sea cual sea la parte del ciclo en la que se encuentre la muestra. Pero la magnitud de dicha respuesta va a variar considerablemente en función, tanto de la temperatura como de la historia previa del sensor, por lo que un correcto funcionamiento del dispositivo exigirá una calibración del transductor previa a cualquier medida del campo que se realice.

La segunda hoja del Anexo recoge la “susceptibilidad magnetoóptica” de las muestras estudiadas. Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente y sin desimanarlas. El valor ofrecido es la pendiente del ajuste de los valores experimentales, a semejanza de las gráficas C y D de la Figura 4.32.

## **Referencias:**

- <sup>1</sup> Alvarez-Herrero A.; Heredero R.L.; Bernabeu E.; Levy D.; Adsorption of water on porous Vycor glass studied by ellipsometry; *Applied optics*, 40, 4, 527 (2001)
- <sup>2</sup> Zayat M.; del Monte F.; Morales M.P.; Rosa G.; Guerrero H.; Serna C.J.; Levy D.; Highly transparent  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vycor-glass magnetic nanocomposites exhibiting Faraday rotation; *Adv Mat.*, 15, (2), 1809 (2003)
- <sup>3</sup> Kodama R. H.; Magnetic nanoparticles; *J. Magn. Magn. Mat.* 200, 359 (1999)
- <sup>4</sup> D'Amico L.; D'Orazio F.; Dormán J.L.; Fiorani D.; Lucari F.; Tronc E.; Magneto-optical effects on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometric particles in polyvinyl alcohol; *Materials Science Forum* 195, 173 (1995)
- <sup>5</sup> Bentivegna F.; Nyvlt M.; Ferré J.; Jamet P.; Brun A.; Visnovský S.; Urban R.; Magnetically textured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica gel matrix: optical and magneto-optical properties; *J. of Appl. Phys.* 85, 4, 2270 (1999)
- <sup>6</sup> Wang H.; Shen J.; Magneto-optic Faraday rotation of sputtered  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film; *J. Magn. Magn. Mat.* 73, 105 (1988).
- <sup>7</sup> Jonsson T.; Mattsson J.; Nordblad P.; Svedlindh P.; Energy barrier distribution of a noninteracting nano-sized magnetic particle system; *J. Magn. Magn. Mat.* 168, 269 (1997)
- <sup>8</sup> Svedlindh P.; Jonsson T.; García-Palacios J.L.; Intra potential-well contribution to the AC susceptibility of a noninteracting nano-sized magnetic particle systems; *J. Magn. Magn. Mat.* 169, 323 (1997)
- <sup>9</sup> Caizer C.; Stefanescu M.; Nanocrystalline size effect on signal(s) and H-c nanoparticle assemblies; *Physica B* 327 129 (2003)
- <sup>10</sup> Handbook on magnetic and other properties of oxides and related compounds; Lefever R.A.; Edited by Hellwege K.H. and Hellwege A.M.; Springer-Verlag (1970)
- <sup>11</sup> Tronc E.; Ezzir A.; Cherkaoui R.; Chanéac C.; Noguès M.; Kachkachi H.; Fiorani D.; Testa A.M. Grenèche J.M.; Jolivet J.P.; Surface-related properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles; *J. Magn. Magn. Mat.* 221, 63 (2000)
- <sup>12</sup> Bakuzis A.F.; Morais P.C.; On the origin of the surface magnetic anisotropy in manganese-ferrite nanoparticles; *J. Magn. Magn. Mat.* 226-230 1924 (2001)



## **Capítulo 5**

### **Aplicaciones. Desarrollo de sensores**

---

#### **5.1. MAGNETÓMETRO EXPERIMENTAL PARA EL NANOSAT 01**

- 5.1.1. Introducción**
- 5.1.2. La misión NANOSAT 01**
- 5.1.3. El entorno espacial**
- 5.1.4. Nanosensor magnético del NANOSAT 01**

#### **5.2. DESPLAZADOR DE CAMPO MAGNÉTICO EN SENSORES DE EFECTO FARADAY POR REFLEXIÓN**

El horizonte de todo estudio científico siempre ha sido la aplicación práctica, la posibilidad de plasmar en dispositivos o instrumentos el objeto de dichos estudios. El efecto Faraday no ha sido ajeno a tales empeños y a lo largo de los años se han ido sucediendo diferentes diseños, gran parte de los cuales se han transformado primero en patentes y posteriormente en productos de interés industrial.

Tal vez una de las aplicaciones con más desarrollo ha sido el modulador magnetoóptico. Este instrumento controla la intensidad de la luz transmitida a través de un material mediante la aplicación de un campo magnético y ha sido utilizado en comunicaciones, procesado de datos por métodos ópticos y técnicas de medida como la elipsometría. Su diseño consiste en situar el elemento magnetoóptico dentro de un solenoide que crea el campo modulador y asimismo colocarlo entre un polarizador y un analizador con un montaje muy similar al expuesto en la Figura 3.14. La principal cualidad de los rotadores de Faraday elegidos ha de ser la de presentar una figura de mérito elevada. Estos dispositivos aportan ventajas en cuanto a su pequeño tamaño y consumo. El ancho de banda de los dispositivos originales estaba limitado por la velocidad de movimiento de las paredes en respuesta a los campos magnéticos y se limitaba a pocos MHz. El uso de granates de hierro en forma de láminas delgadas<sup>1</sup> consiguió aumentar este límite a varios cientos de MHz. Los materiales utilizados preferentemente han sido los ferromagnéticos y el principio físico utilizado para variar la imanación y por tanto la rotación ha sido el de movimiento de paredes. En este sentido, y dado su grado de transparencia, los materiales más utilizados han sido siempre los distintos granates.

Los interruptores ópticos biestables se basan en la luz polarizada que atraviesa un material rotador susceptible de ser imanado. La diferencia estriba en que el analizador se sustituye por un prisma de Wollaston el cual permite el paso del haz luminoso en direcciones diferentes según la polarización del haz que incide sobre él. Como rotador en este caso se han utilizado también granates<sup>2</sup> aunque en ocasiones se ha optado por materiales transparentes como el FR5 de caras semiespejadas que permiten que el haz de luz se transmita varias veces por el medio magnetoóptico<sup>3</sup>.

Otros dispositivos magnetoópticos, quizás los más empleados son los no recíprocos (aisladores ópticos) que permiten el paso de la luz en un sentido pero no en el opuesto. Se utilizan en comunicaciones ópticas para eliminar los haces retroreflejados. En longitudes de onda infrarrojas se emplean granates, y han evolucionado desde los originales de hierro e itrio hasta aquellos que incluyen bismuto<sup>4</sup>. Para eliminar las influencias producidas por haces retroreflejados también se diseñaron circuladores magnetoópticos basados en efecto Faraday<sup>5</sup>. Los deflectores magnetoópticos utilizan la difracción producida por la estructura de dominios magnéticos, que puede ser considerada como una red de difracción<sup>6</sup>. Asimismo, mediante efecto Faraday, se puede realizar filtrado espacial de señales ópticas<sup>7</sup>, fabricar transparencias magnetoópticas (matriz de dos dimensiones de celdas magnetoópticas para formar un modulador espacial o temporal) o pantallas, cabezas lectoras, formadores de imagen, etc.



Por último el efecto Faraday se ha utilizado en sensores de campo magnético y se han desarrollado asociados a determinadas aplicaciones. Una de ellas es la medida de corrientes eléctricas a través de los campos magnéticos que crean. Han sido muy utilizadas gracias a cualidades como su inmunidad a los ruidos electromagnéticos y el hecho de que al ser dieléctricos evitan el contacto eléctrico con el elemento a medir, lo cual lo hace especialmente atractivo cuando se trabaja con altos voltajes<sup>8</sup>. Los granates son de nuevo los transductores aconsejados por su elevada figura de mérito, y sus limitaciones de nuevo se encuentra en los saltos Barkhausen y la velocidad limitada del movimiento de las paredes de los dominios, lo que restringe las frecuencias cuando se mide en corriente alterna a valores en torno a MHz. Estos resultados se han mejorado posteriormente<sup>9</sup> utilizando láminas delgadas de granates de hierro uniaxiales para medir campos en el plano de la lámina, el cual hace rotar la imanación en ambos tipos de monodominios por igual, en el sentido del campo aplicado, sin producir movimiento de paredes. Este proceso se caracteriza por la ausencia de histéresis y la posibilidad de alcanzar frecuencias del orden de GHz.

Cuando a estos dispositivos se les acopla una fibra óptica se obtienen ventajas adicionales como la miniaturización de la cabeza sensora, que puede alejarse del emisor y el receptor. Esto permite acceder a ambientes agresivos manteniendo la electrónica de emisión, de detección y de procesamiento de señales alejadas de este ambiente, con lo cual se pueden conseguir medidas que no se ven afectadas por interferencias electromagnéticas. A partir de este modelo se han desarrollado dos tipos de configuraciones: los sensores por transmisión y los sensores por reflexión, que se han utilizado para desarrollar aplicaciones específicas como tacómetros magnetoópticos para el automóvil<sup>10</sup>.

En este trabajo se desarrollan dos aplicaciones prácticas de cara a conseguir el aprovechamiento de los materiales estudiados. Por una parte, se ha diseñado y construido un sensor adecuado para la medida del campo magnético terrestre en órbita. Por otra, se expone un desarrollo destinado a optimizar el uso de los rotadores de Faraday en las configuraciones de sensores de fibra óptica por reflexión.

## **5.1. MAGNETÓMETRO EXPERIMENTAL PARA EL NANOSAT 01**

### **5.1.1. INTRODUCCIÓN**

Uno de los objetivos contemplados durante la realización de esta investigación ha sido el desarrollo de un sensor de campo magnético basado en el efecto Faraday que, utilizando un nanocompuesto como transductor, sea capaz de medir el campo magnético terrestre en órbita. Asimismo, la motivación original para el desarrollo de estos interesantes

compuestos ha sido conseguir un material a medida que conjugara, gracias a su estructura y dimensiones, las mejores propiedades magnéticas y magnetoópticas.

La investigación en el sector espacial es tal vez una de las más exigentes debido a las dificultades asociadas a su entorno específico, y que exige una constante mejora en los dispositivos e instrumentos utilizados tanto en fiabilidad como en duración, tamaño y consumo. Este esfuerzo se plasma en la situación de la tecnología espacial como la punta de lanza de la tecnología en la mayor parte de los campos en los que participa. Así lo reconoce el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2004 - 2007, el cual indica que *“la importancia del sector espacial se deriva no tanto de su peso específico en las magnitudes macroeconómicas como en su papel como motor de la innovación tecnológica multidisciplinar y que emplea un personal muy cualificado, lo que le otorga un marcado carácter estratégico con gran potencial de aplicación en otros sectores productivos.”*

La importancia concedida por los diferentes gobiernos se traduce en inversiones. En EE.UU el gasto por habitante anual en el sector espacial asciende a 90.4 €. En Europa Occidental este gasto asciende a 13.5 €, de los cuales, al menos el 80 % corresponde a actividades de I + D.

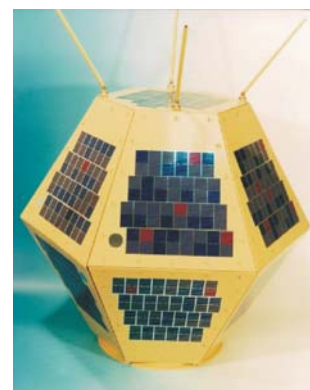
Las iniciativas espaciales españolas en general se integran en actuaciones con otros países en su mayor parte dentro del marco de la ESA (European Space Agency). La propia ESA, en su reunión de trabajo realizada en Sevilla entre el 21 y 23 de mayo de 2000 estableció las estrategias europeas para la tecnología espacial. En dicha reunión se indica que *“liderado por la ESA, el sector espacial europeo está elaborando una estrategia tecnológica basada en prioridades de alto nivel, derivadas de las necesidades de las futuras misiones espaciales y de las iniciativas concertadas de los desarrollos tecnológicos”*. Y se añade que estas estrategias deberían permitir la implementación de una política de especialización tecnológica con el objetivo de lograr productos innovadores.

### **5.1.2. LA MISIÓN NANOSAT 01**

El mercado internacional viene detectando actualmente un demanda de sistemas espaciales de bajo coste y reducido tiempo de desarrollo. Atendiendo a esta necesidad, el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2000 – 2003 propone concentrar los esfuerzos en dos líneas focales:

- ❑ MINISATÉLITES de 100 a 500 kg de masa.
- ❑ MICROSATÉLITES de 10 a 100 kg de masa.

Una de las actuaciones propuestas en el Programa Nacional de Espacio es promover la participación en

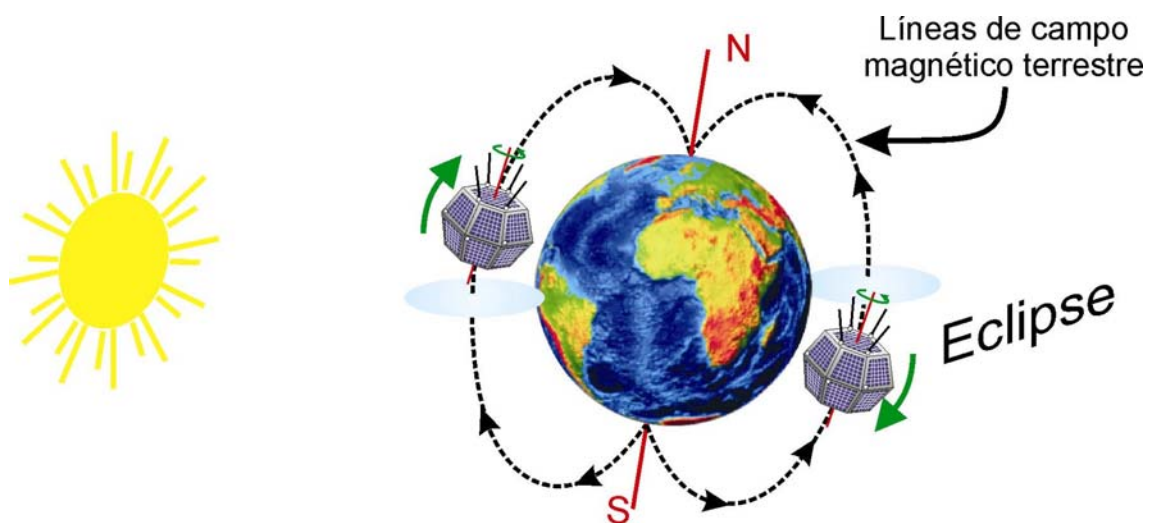


**Figura 5.1.** Maqueta del NANOSAT 01.

misiones de demostración tecnológicas. En este marco nace la misión NANOSAT 01 con la intención de crear una plataforma espacial de pequeño tamaño y tecnología española. Ha sido desarrollada y construida en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) con contribuciones puntuales de otras instituciones como el CSIC, la UPM y la UAM. El carácter de esta misión es marcadamente de I + D. Integra este proyecto dos experimentos nanotecnológicos de gran interés científico en el desarrollo de nuevos materiales. Uno de ellos es un instrumento destinado a medir la irradiancia solar que llega al satélite mediante sensores solares basados en Si poroso. El otro es el sensor de campo magnético que se describirá a continuación. Ambos sensores son elementos básicos del sistema de control de actitud (ACS) del NANOSAT 01.

El resto de experimentos a bordo del NANOSAT 01, o sea, su carga útil, son varios enlaces de comunicaciones ópticas difusas intrasatélite.

Se prevé que el NANOSAT 01 sea lanzado a finales de 2004 con un Ariane 5 (como carga secundaria en ASAP) y que describa una órbita polar como la que se muestra en la Figura 5.2. Su orientación respecto a las líneas de campo será medida con un segundo sensor de campo magnético (basado en un modelo magnetorresistivo, Honeywell HMC 1021S) desarrollado por el INTA. Estas medidas servirán de referencia para las del nanosensor magnético que se presentará más adelante.



**Figura 5.2.** Orientación de la órbita de NANOSAT respecto a las líneas magnéticas terrestres en su órbita polar alrededor de la Tierra.

### 5.1.3. EL ENTORNO ESPACIAL

Cuando miramos al cielo en una noche estrellada, la sensación que nos produce el espacio es el de inmutabilidad e inalterabilidad. Además lo asociamos también con el concepto de vacío. La primera impresión que tenemos es que cualquier cosa en el espacio “dura siempre”. Nada más lejos de la realidad. El entorno espacial es uno de los más

agresivos en los que operan instrumentos contruidos por el ser humano, lo cual provoca que los diseños se tengan que cuidar hasta límites extremos y ofrezcan como resultados productos tecnológicamente muy avanzados.

El espacio, aunque comúnmente considerado como vacío casi perfecto, en la región en la que se localizan las naves espaciales, registra la presencia de moléculas neutras, partículas cargadas, pequeñas partículas sólidas (de tamaño micrométrico) y radiación electromagnética. La interacción de cualquiera de éstos elementos con la superficie de la nave o con sus subsistemas puede causar daños muy severos a la efectividad de la misión. El *National Geophysical Data Center* de Boulder (Colorado), registró 2779 anomalías en naves espaciales entre 1971 y 1989 relacionadas con interacciones con el entorno espacial. A continuación se expone un resumen de todos los efectos que pueden afectar a una nave en órbita:

- ❑ Efectos debidos al vacío. A 100 km de altitud, la presión es seis órdenes de magnitud menor que a nivel del mar. A 300 km se reduce otros cuatro órdenes de magnitud. Los materiales expuestos a muy bajas presiones pueden sufrir la evaporación de átomos superficiales en un proceso llamado *desgasificación*. Este fenómeno afecta al rendimiento de los materiales que lo sufren, pero además, los átomos liberados se depositan sobre superficies sensibles óptica y térmicamente, pudiendo producir la degradación de éstas.
- ❑ Erosión debido al oxígeno atómico. Este es el principal componente de las capas más altas de la atmósfera. Los problemas derivados de su presencia se deben no sólo a su alta actividad química, sino también a su velocidad relativa al vehículo, en el entorno de 8 km/s. La interacción con el oxígeno atómico puede producir la aparición de capas superficiales de óxidos muy estables, pero con propiedades diferentes de las originales.
- ❑ Temperatura. Los satélites trabajan en dos entornos muy diferentes térmicamente: cuando están expuestos al Sol y cuando penetran el eclipse que produce la propia Tierra. Esto produce variaciones bruscas de temperatura de hasta 60 K en muy pocos minutos, con los consiguientes problemas mecánicos asociados a las dilataciones y problemas asociados a las respuestas de los instrumentos. Asimismo, desaparece uno de los mecanismos de disipación térmica, la convección, a causa de trabajar en vacío.
- ❑ Radiación. Poco después del lanzamiento del *Explorer I*, un contador Geiger situado a bordo indicó la presencia partículas muy energéticas, protones y electrones viajando a lo largo de las líneas del campo magnético terrestre. Estas partículas que forman los cinturones de Van Allen pueden presentar energías del orden de MeV. Junto con otras menos energéticas, asociadas con fenómenos cósmicos y que pueden ser protones, electrones, neutrones o iones pesados, y junto con fotones de diversos tipos (rayos gamma, rayos X, y radiación UV fundamentalmente) forman lo que llamamos radiación. La radiación tiene la capacidad de sobrepasar la superficie tanto

de la nave como de los propios dispositivos e interaccionar con el interior de éstos, produciendo la degradación de sus propiedades.

- ❑ Meteoritos y micrometeoritos con un rango de tamaños de varios órdenes de magnitud y que pueden producir desde pequeños daños superficiales hasta malfuncionamientos severos. Tal vez uno de los casos de mayor impacto fue el que sucedió a la sonda Giotto cuando estaba a punto de llegar a las cercanías del cometa Halley en 1986 y provocó el fallo de diversos experimentos y un cambio en el control de actitud del vehículo.
- ❑ Basura espacial consistente en partículas de polvo de óxido de aluminio proveniente de los lanzadores, cubiertas de instrumentos, etc. con tamaños entre 1  $\mu\text{m}$  y 10 mm y una velocidad media de 11 km/s.
- ❑ Por último los lanzamientos, paso previo necesario para alcanzar el entorno espacial, somete a los dispositivos a vibraciones y aceleraciones muy elevadas, las cuales pueden poner en peligro el buen funcionamiento de los distintos instrumentos.

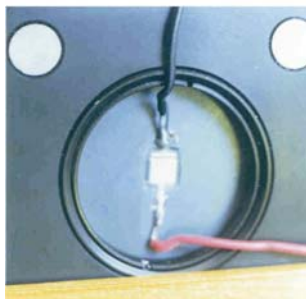
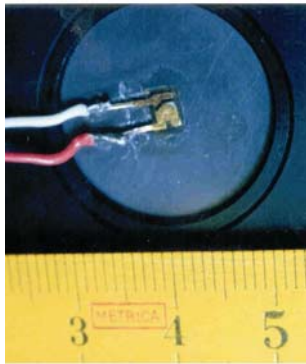
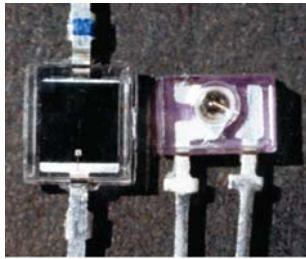
Esta gran cantidad de dificultades impuestas por el entorno de trabajo de los instrumentos desarrollados, provoca la adopción de diversas medidas, la principal de las cuales es el uso de materiales y dispositivos *calificados* para espacio, es decir sometidos a rigurosas pruebas que simulen el entorno espacial. Asimismo se ha asentado la metodología de trabajo de los modelos, según la cual se fabrican diversos prototipos que simulen el comportamiento del satélite cuando comience a funcionar. Son el modelo térmico y estructural (STM) que representa el comportamiento térmico del sistema; el modelo de ingeniería (EM) que representa el sistema eléctricamente y comprueba todas las conexiones y el funcionamiento de todos los sistemas; el modelo de calificación (QM), construido con los mismos requerimientos que el modelo de vuelo y sometido a distintos ensayos ambientales (térmicos, vibracionales...) y por fin el modelo de vuelo (FM) que se fabrica según los procedimientos del modelo de calificación, pero se le somete a ensayos de menor nivel que el modelo anterior para no producir fatiga en los materiales. Este es el modelo que finalmente se embarca. Además se construye un modelo de repuesto (SM)

#### **5.1.4. NANOSENSOR MAGNÉTICO DEL NANOSAT 01**

El nanosensor magnético objeto de esta investigación nace en el marco del proyecto NANOSAT con financiación de la CICYT en distintas fases y con el objetivo de desarrollar materiales nanotecnológicos y tecnología para poder utilizarlos. La aparición de los nuevos materiales magnéticos transparentes del tipo nanoestructurados descritos por Ziolo et al. en 1992<sup>11</sup> permite el uso de este tipo de estructuras para sensores de campo magnético por transmisión mediante efecto Faraday.

El objetivo de este dispositivo es medir el campo magnético terrestre en órbita. El valor de dicho campo está en el entorno de las décimas de Gauss, por lo que se exige al

instrumento una precisión mínima de milésimas de Gauss. Si nos hemos de fijar en la figura de mérito del rotador, los compuestos estudiados no son la mejor elección para el transductor. Si consideramos las medidas en saturación, su figura de mérito es  $\sim -3^\circ$  a 810 nm, variando ligeramente según concentración y tamaño medio de partícula. A esta longitud de onda la figura de mérito del granate de itrio alcanza un valor de  $18^\circ$  y con el granate de bismuto se puede conseguir valores hasta de  $\sim 170^\circ$ . En este aspecto se ha de insistir en el carácter experimental y de desarrollo de nuevos materiales y técnicas para su aplicación.



**Figura 5.3** Componentes del primer prototipo del nanosensor magnético. Arriba se muestra un emisor y un detector. En el centro el emisor pegado a su soporte modular y abajo el detector también pegado sobre otro soporte modular.

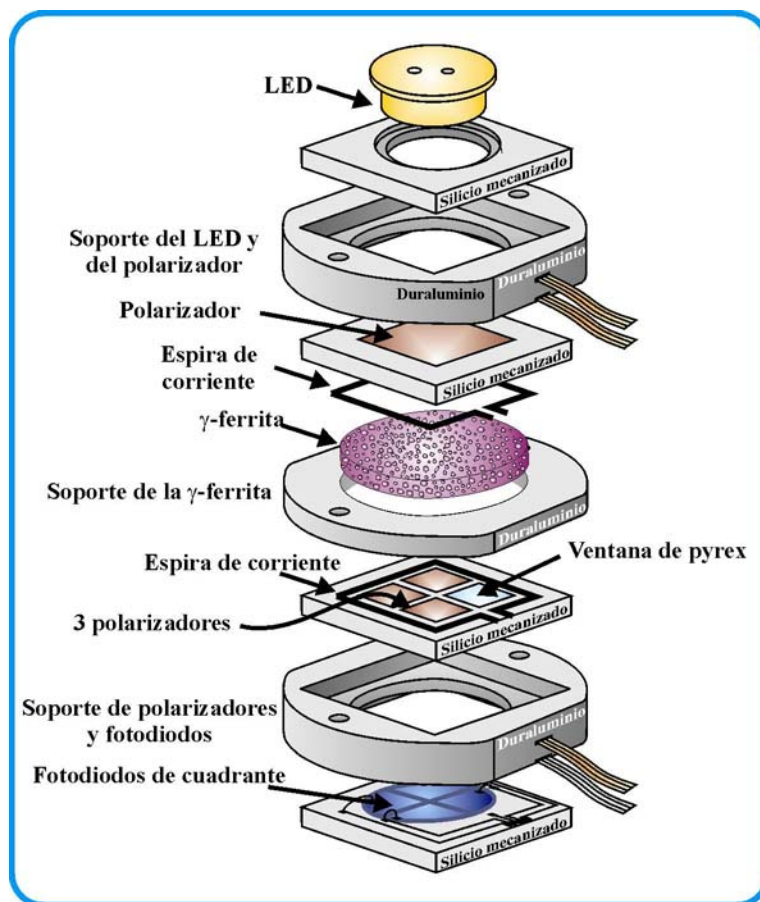
El diseño del prototipo empleado para alcanzar el resultado requerido (medidas de campo magnético con precisión de 1 mG) ha ido evolucionando en el tiempo de acuerdo con las exigencias del proyecto en el que se integra, lo cual ha acarreado la variación del dispositivo, aunque siempre sobre la base de los compuestos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  descritos en los capítulos precedentes. A continuación se muestran varias de las fases de la evolución que han seguido los distintos desarrollos de este sensor, actualmente en fase de modelo de calificación.

El primer acercamiento al proyecto es la fabricación de un sensor como una extensión del sistema de medida, pero miniaturizado para reducir volumen, consumo y peso. Es decir se trata de un emisor que se ha desencapsulado para reducir su volumen, a la salida del cual se pega un polarizador y el conjunto se coloca en un rotador mecánico, el rotador de Faraday y un fotodiodo que también se ha desencapsulado y sobre el que se coloca un nuevo polarizador. Así pues, el sensor se construye sobre la estructura de tres módulos independientes (emisor y polarizador, rotador, analizador y detector) en contacto entre ellos para minimizar el volumen del dispositivo.

La filosofía modular de este prototipo se mantendrá en los siguientes modelos, pero su adaptación a los requerimientos del proyecto es claramente insuficiente desde el momento que incorpora un elemento móvil como es el rotador mecánico que busca las posiciones de máximo y mínimo de transmisión. Este tipo de dispositivo exigiría la presencia de un motor lo que aumentaría el peso, el consumo y las probabilidades de fallo en vuelo. Además el uso de

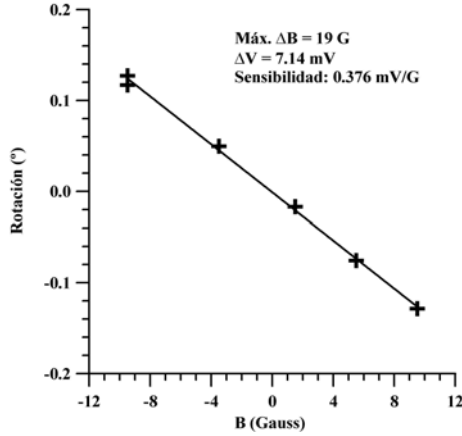
motores siempre dificulta las misiones desde el momento que crean pares mecánicos que tienden a desestabilizar la nave.

La evolución del primer prototipo conduce al segundo modelo, cuyo esquema se muestra en la Figura 5.4. Está formado por un LED como emisor de luz, un polarizador, el material rotador y cuatro detectores. Con esta estructura se solventa la necesidad de conocer la intensidad de luz que atraviesa el sistema en el máximo de transmisión (polarizadores paralelos), el mínimo de transmisión (polarizadores perpendiculares) y en su posición de medida (polarizadores a  $45^\circ$ ) para poder conocer la rotación de Faraday. La posición de los tres polarizadores responde a estas tres exigencias y así, uno se monta con su dirección de transmisión paralela a la del polarizador de entrada, el segundo perpendicular y el tercero formando  $45^\circ$ . Los detectores comerciales se ofrecen con estructura de cuadrante, es decir con cuatro detectores como se indica en la Figura 5.4. Así pues, queda un detector libre que se utiliza para monitorizar la señal óptica, por lo que en lugar de un polarizador el diseño incorpora una ventana transparente.



**Figura 5.4.** Despiece del segundo prototipo previsto para el nanosensor de efecto Faraday.

También se incorporan dos espiras de corriente destinadas a generar un campo magnético de calibración, previo a la medida, que le permita conocer la respuesta del sensor en sus condiciones de trabajo ( $\lambda, T$ ), como se indicó en el Capítulo 4.



**Figura 5.5.** Medidas de rotación de Faraday realizadas con el segundo prototipo de nanosensor magnético.

Las primeras pruebas realizadas con este prototipo utilizando la muestra m-8' se muestran en la Figura 5.5. El instrumento ofrece una sensibilidad de 0.376 mV/G. Conviene destacar varios aspectos de este modelo:

La precisión del instrumento es capaz de resolver varias centésimas de grado. Aunque notable, es un resultado insuficiente para el objetivo marcado que es medir milésimas de Gauss, lo que implicaría, con la sensibilidad indicada, resolver ángulos del orden de  $10^{-5}^\circ$ , o detectar voltajes con precisiones de 0.4  $\mu$ V.

Aunque los sistemas electrónicos pueden detectar y amplificar señales de esta magnitud, el ruido producido en las medidas y las diversas derivas enmascaran las variaciones de señal asociadas al efecto Faraday y hacen imposible obtener la precisión requerida.

Este prototipo resuelve el problema del elemento móvil pero sigue estando presente la relación señal ruido que hace imposible la medición de ángulos con la precisión suficiente. Para mejorar esta relación se decidió aumentar la superficie sensible y así aumentar la señal. Para no perder el carácter modular y compacto del dispositivo, se adoptó la solución de utilizar los cuatro detectores como superficie útil para la medida directa de la señal, en lugar del único cuadrante empleado en el modelo anterior. La nueva evolución permite prescindir de las ventanas con polarizadores a  $0^\circ$  y  $90^\circ$  y la ventana transparente y situar dos polarizadores formando  $45^\circ$  con el polarizador de entrada y otros dos formando  $-45^\circ$ , como se muestra en la Figura 5.6.

Esta nueva configuración duplica la precisión del instrumento. El principio de funcionamiento del dispositivo basado en los polarizadores a  $+45^\circ$  y  $-45^\circ$  es el siguiente:

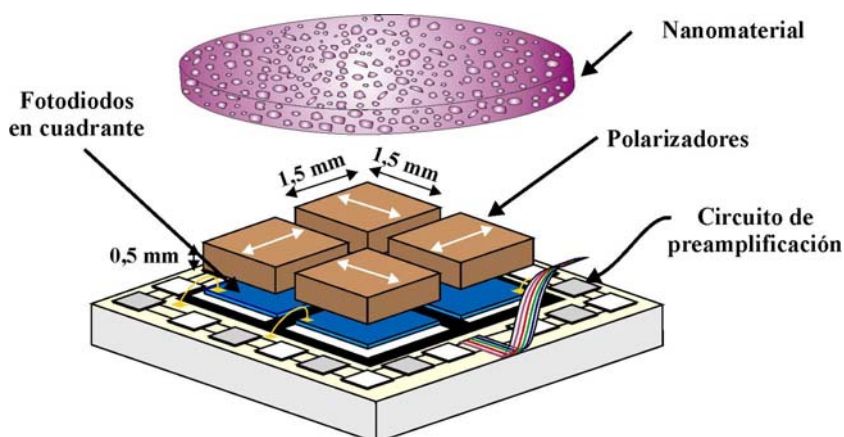
$$I_+ = A + B \cos^2(45 + \theta_F)$$

$$I_- = A + B \cos^2(45 - \theta_F)$$

$$I_+ - I_- = B \cos^2(45 + \theta_F) - B \cos^2(45 - \theta_F) \quad (5.1)$$

$$I_+ - I_- = K \sin(2\theta_F) \approx 2K\theta_F$$





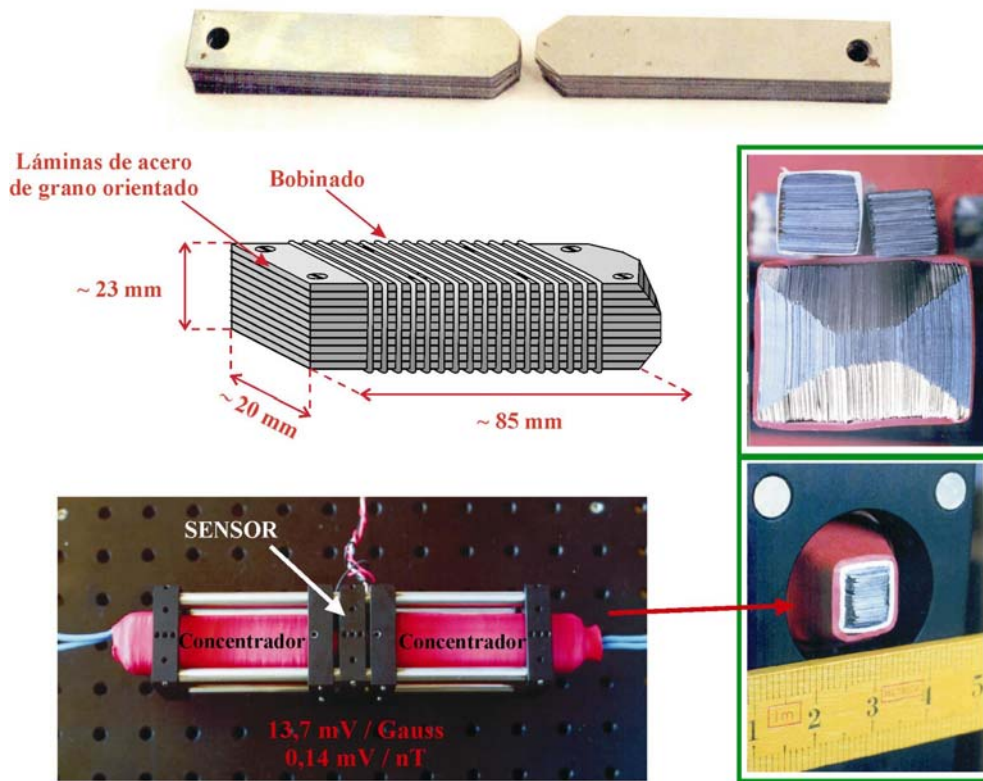
**Figura 5.6.** Evolución del módulo de detección. Incorpora la novedad de los polarizadores paralelos dos a dos y perpendiculares entre sí.

La diferencia entre las dos intensidades es proporcional al doble de la rotación de Faraday (para ángulos muy pequeños). En el prototipo experimental se tomó la suma de los dos detectores con el polarizador a  $45^\circ$  como  $I_+$  y la suma de las dos intensidades producidas por los detectores con los polarizadores a  $-45^\circ$  como  $I_-$ . Un circuito de preamplificación igualaba ambas señales en ausencia de campo.

El módulo de Faraday así configurado ofrecía una respuesta aún insuficiente para cumplir los requisitos de la misión. La necesidad de mejorar esta respuesta llevó a un primer modelo de amplificación, el cual consistió en unos concentradores de campo magnético fabricados a partir de láminas de acero y rodeadas de un bobinado destinado a desimanar dichas piezas. Este concentrador, con una masa aproximada de 190 g se situó en el diseño original del satélite en su eje y además de amplificar el campo magnético, tendría la misión de actuar como magnetopar para alinear el satélite según las líneas de campo. La Figura 5.7 muestra un esquema del concentrador, así como el prototipo construido. El módulo de Faraday se encuentra sujeto mediante un soporte del banco óptico con un grosor de 1 cm y un diámetro interior de 25 mm en el cual se ha situado el módulo.

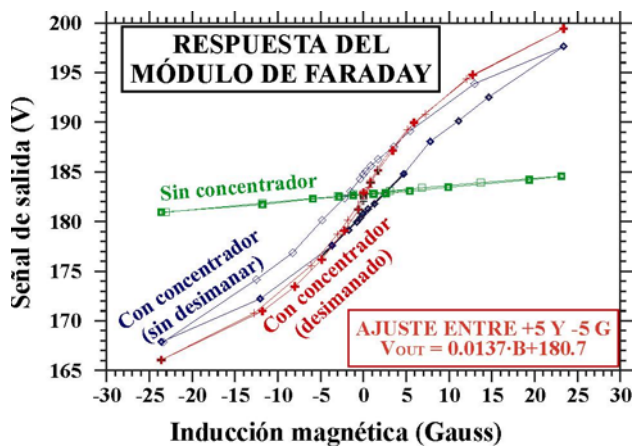
Con el sensor así dispuesto se realizaron distintas pruebas. En primer lugar se midió el campo magnético creado por unas bobinas en configuración Helmholtz sin concentradores, para colocarlos posteriormente y repetir las mismas medidas desimanando y sin desimanar los concentradores. Se utilizó como transductor la muestra m-8' con un espesor de 0.38 mm. El resultado se muestra en la Figura 5.8, junto con el ajuste realizado a la curva medida desimanando los concentradores en un entorno entre  $-5$  y  $5$  G. La sensibilidad del instrumento es de 13.7 mV/G. Este nuevo resultado lleva a la necesidad de resolver señales con una precisión de 13.7  $\mu$ V para lograr medir mG.

Se puede comprobar que ha aumentado la sensibilidad del instrumento en un factor cercano a 40 tras la mejora del prototipo original. Este aumento se debe a dos factores: Por



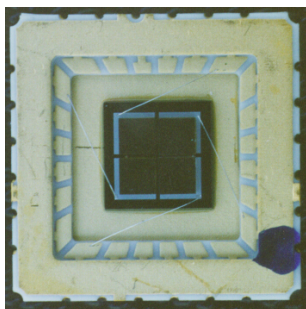
**Figura 5.7.** Esquema de los concentradores de campo magnético. La imagen superior muestra las láminas que los forman en su proceso de apilamiento. Las dos fotografías en recuadro señalan los diversos modelos de concentradores experimentados y el utilizado finalmente. Por último la imagen de la parte inferior izquierda retrata el dispositivo de medida. Puede observarse que el sensor representa una parte muy pequeña del volumen del dispositivo (concentradores desarrollados por el Grupo de Dispositivos Magnéticos, UPM-UCM).

una parte el concentrador que amplifica el número de líneas de campo que atraviesan la muestra. La relación entre las pendientes de las curvas con y sin concentrador es  $\sim 20$ . Por otra parte está el uso de los polarizadores a  $+45^\circ$  y  $-45^\circ$ , lo que duplica la sensibilidad, como indica la expresión (5.1).



**Figura 5.8.** Respuesta del nanosensor ante un campo magnético producido por unas bobinas con concentradores y sin concentradores de campo.

Una nueva modificación en el dispositivo viene impuesto por los condicionantes externos, en este caso por las características de diseño de la nave que exigen la desaparición de los concentradores, ya que finalmente se optó por un control de actitud basado en bobinas y no en magnetopares con núcleo. Este requisito provoca la pérdida de un



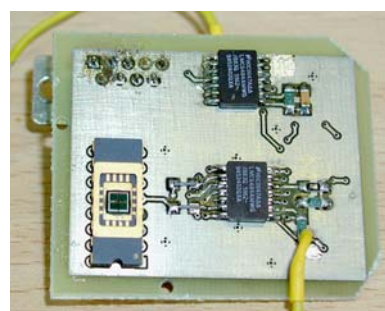
**Figura 5.9.** Detector de cuadrante fabricado en el CNM de Barcelona.

factor de amplificación x 20 en la señal que se ha de conseguir electrónicamente, con la consiguiente amplificación del nivel de ruido. Para afrontar este problema se realizaron varias mejoras, que se centran en dos aspectos: mejora en los elementos de detección del sistema y desarrollo de una modulación de la luz emitida y técnicas de detección *lock-in* en fase con la emisión del LED<sup>12</sup>.

El detector de cuadrante evolucionó hasta un diseño específico para el proyecto. El dispositivo que se observa en la Figura 5.9 fue integrado en el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona e incorpora un fotodiodo de

cuadrante (con cuatro detectores) con polarizadores integrados sobre cada uno de ellos.

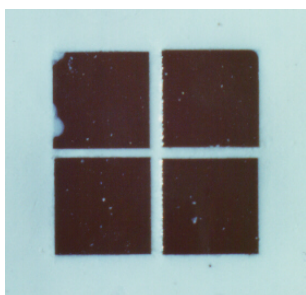
La relajación de las exigencias de espacio que se derivan del hecho de la desaparición de los concentradores de campo permiten incorporar directamente el detector de cuadrante al circuito de detección. (Los modelos previos llevaban la señal mediante cableado hasta dicho circuito). El resultado es la tarjeta de detección que aparece en la Figura 5.10 y que viene a sustituir al módulo de detección de los modelos precedentes.



**Figura 5.10.** Tarjeta con la electrónica de detección del detector de cuadrante.

No obstante esta disposición también presenta diversos problemas: cuando se ilumina el detector situando el polarizador de entrada (sin rotador de Faraday) con su dirección de polarización paralela a la de un par de detectores, es de esperar que este par ofrezca un máximo de señal, mientras que el otro par produzca una señal nula. Esto no es así debido a la luz que llega a las caras laterales de los detectores procedente del exterior y de los detectores contiguos. Esto hace que el contraste ( $I_{max}/I_{min}$ ) entre el máximo y el mínimo de señal en cada detector sea  $\sim 3.5$ .

Para mejorar las prestaciones del dispositivo se procedió a rellenar el espacio entre polarizadores con algún tipo de sustancia absorbente que impidiera el acceso de luz al detector por todas las caras excepto a través de la cubierta por el polarizador. Un primer intento se realizó con resina Epoxi 302 a la que se añadió óxido de aluminio en polvo lo que resultó un fluido de color blanquecino que se difundió por la cruceta entre los polarizadores para posteriormente

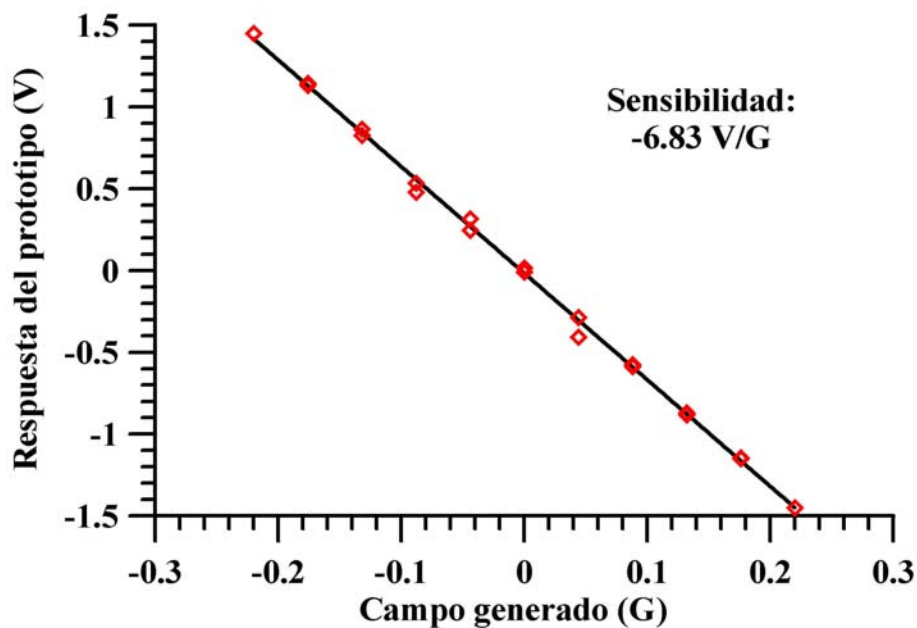


**Figura 5.11.** Detector de cuadrante con los espacios entre polarizadores rellenos para así tapar las paredes laterales y evitar la entrada de luz. Arriba se utilizó alumina disuelta en resina epoxi. Abajo pintura negra.

endurecerse. El resultado se muestra en la Figura 5.12 (arriba) y aunque el relleno es compacto y tapa completamente todas las superficies del detector excepto la cubierta por el polarizador, no se obtuvo el resultado deseado debido a que el relleno permitía el paso de cierta cantidad de luz, por lo que se repitió el experimento con pintura negra, que se difundió sobre las superficies laterales de los detectores para cubrirlas completamente, con lo que el contraste pasó a tener un valor de 25.

La mejora electrónica consistió en un circuito de modulación del emisor a 156 Hz y otro circuito de detección en fase sintonizado con la frecuencia de emisión. Ambos circuitos se incorporan en una nueva tarjeta denominada Módulo Electrónico de Control (MEC) del instrumento.

Con el dispositivo así configurado (con un detector sin pintura) se realizó una calibración utilizando como transductor la muestra m-82 (0.78 mm de espesor) introduciendo el dispositivo en el eje de un par de bobinas en configuración Helmholtz y se realizó un ciclo de histéresis completo. Cada dato corresponde al promedio de un muestreo de 100 medidas, lo que reduce en gran parte la influencia del ruido en la señal. La respuesta al campo creado se expone en la Figura 5.12. La sensibilidad del instrumento es de 6.83 mV/mG obtenida a partir de señales con un nivel de ruido de 40 mV. De esta manera, el dispositivo podría detectar campos de 7 mG.



**Figura 5.12.** Respuesta del módulo de Faraday ante el campo magnético creado por un par de bobinas utilizando como transductor la muestra m-82.



Este es el estado del desarrollo del nanosensor de campo magnético en el momento en el que se terminó de escribir este trabajo. El diseño en este punto no está completamente cerrado. Con el fin de disminuir el nivel de ruido del dispositivo y poder de esta forma cumplir los requisitos impuestos por la misión están previstas las siguientes mejoras:

- Incorporar un filtro de choque (Filtro de paso bajo a la entrada de la señal) para eliminar ruidos.
- Sustituir el detector de cuatro cuadrantes por otro semejante con dos células detectoras cubiertas por polarizadores a  $+45^\circ$  y  $-45^\circ$  respectivamente.
- Fabricar un montaje más compacto, pero únicamente con dos detectores y dotando de capacidad de giro al soporte del polarizador en entrada, de manera que, previa a la integración se ajuste el sistema. Al trabajar con un único conjunto mecánico el montaje es térmicamente más estable con lo que se espera una mejora en la señal
- Mejora en la estabilidad de la señal que atraviesa las muestras. Para ello se ha sustituido la resina empleada para sujetar las muestras por otra resina opaca (302-3M Black de Epotek) calificada para su uso en espacio. Tras este proceso y el posterior pulido se ha añadido a ambas caras (tras calentar hasta  $100^\circ\text{C}$  durante 30 minutos la muestra) una capa superficial de una nueva resina transparente (302-3M de Epotek), también calificada para espacio, con el fin de aislar completamente el material rotador del exterior. Esto evitará los procesos de adsorción/desorción de agua responsables de las inestabilidades apuntadas en el Capítulo 4.



**Figura 5.13.** Prototipo de laboratorio del nanosensor de campo magnético por efecto Faraday para la misión NANOSAT en el momento de finalizar la redacción de este trabajo.

Por último, el sensor, una vez terminado se ha de someter a las distintas pruebas descritas en el apartado anterior (ciclados térmicos en vacío y vibraciones) con sus correspondientes caracterizaciones para poder ser calificado y embarcado en la plataforma NANOSAT 01.

## 5.2. DESPLAZADOR DE CAMPO MAGNÉTICO EN SENSO-RES DE EFECTO FARADAY POR REFLEXIÓN

Siguiendo la línea del desarrollo de dispositivos que puedan incorporar materiales nanoestructurados como elemento transductor, se ha profundizado en el desarrollo de sensores de campo magnético por fibra óptica mediante efecto Faraday que funcionen por reflexión. La demostración de los nuevos principios que proponemos para los sensores de fibra óptica por reflexión pasa por el empleo de materiales magnetoópticos que generen rotaciones de  $45^\circ$  con campos en el entorno de 2000 – 3000 G. Por esa razón, presentamos esta innovación con un monocristal de  $\text{CdMn}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$  de 3.5 mm de longitud, elemento capaz de proporcionar tales rotaciones. Los resultados obtenidos son aplicables a los nanocompuestos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  y cuando se logren en longitudes mayores encontrarán a través de este dispositivo una interesante vía de aplicación.

Una práctica común para la mayor parte de los sensores de efecto Faraday es situar el rotador de Faraday entre dos polarizadores lineales con sus ejes formando  $45^\circ$  entre ellos, y colocar el conjunto entre dos fibras ópticas (sensores por transmisión), utilizando en muchos casos óptica de colimación para mejorar la precisión del sensor. Esta disposición ofrece la máxima sensibilidad y una respuesta lineal en una parte importante del rango de medida<sup>13</sup>. Sin embargo existen problemas derivados del hecho de existir caminos separados para las señales de entrada y de salida y se requiere de un alineamiento muy preciso de las

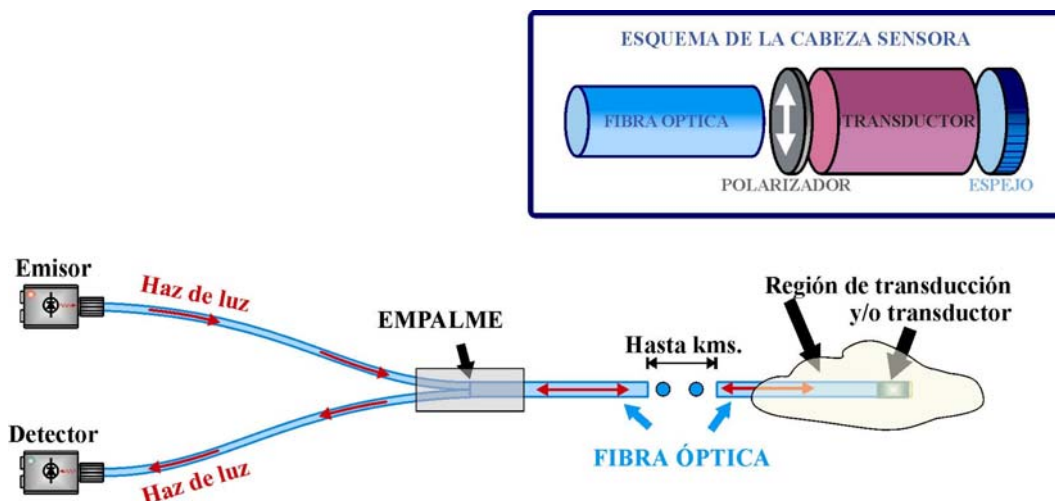


Figura 5.14. Esquema de un sensor de campo magnético de efecto Faraday por reflexión.

fibras y de los ejes de los polarizadores. De hecho, las arquitecturas por transmisión están contraindicadas cuando se precisan soluciones compactas, como es el caso de los amperímetros ópticos que se basan en un anillo ferromagnético concentrador al que le falta para cerrarse el espacio ocupado por la cabeza sensora, la cual sería deseable que fuera lo más pequeña posible.

En este caso, la mejor solución es la que representan los sensores de efecto Faraday por reflexión como el que se muestra en la Figura 5.14. Este diseño permite alejar la cabeza sensora de la electrónica de emisión y detección y asegura un diseño más compacto y que pueden ser utilizados en lugares de difícil acceso. No obstante existe un inconveniente: aunque la magnitud de la rotación es doble que en la configuración por transmisión, ese giro se produce en una región de respuesta no lineal y de mínima sensibilidad. Lo que se presenta en este capítulo es una solución para conseguir que los sensores de efecto Faraday por reflexión tenga una respuesta lineal al campo y trabaje en la zona de mayor sensibilidad sin perder las características propias de la arquitectura del dispositivo.

El método se basa en producir una rotación de 45° en la polarización del haz que se propaga a través del rotador de Faraday por medio de un imán permanente. Aunque se ha recurrido al desplazamiento magnético en algunos sensores de efecto Faraday<sup>14,15</sup>, es la primera vez que se presenta dicho desplazamiento con el propósito de producir una rotación adicional en sensores de efecto Faraday por reflexión<sup>16</sup>.

La rotación del ángulo de polarización de un haz de luz que se propaga a través de un rotador de longitud  $L$ , caracterizado por una constante de Verdet  $V$  y sometido a un campo magnético que depende de la posición  $B(x)$  es:

$$\theta_F = V \int_0^L B(x) dx \quad (5.2)$$

Teniendo en cuenta las características del dispositivo, la ley de Malus se puede expresar en función de dos constantes:  $A$  que es un valor fijo producido por las diferentes reflexiones en los elementos que conforman el sensor y  $k$  es un parámetro que tiene en cuenta la atenuación óptica de los distintos elementos.

$$I(\theta_F) = I_0 (A + k \cos^2 \theta_F) \quad (5.3)$$

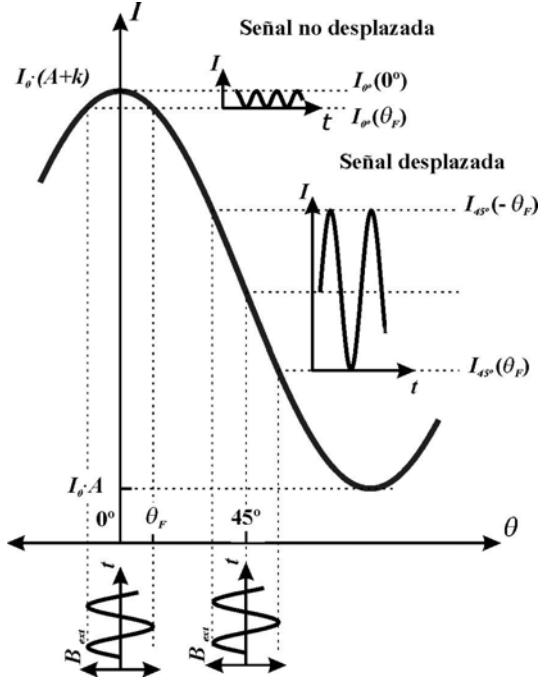
$$\frac{\Delta I}{\Delta \theta_F} = 2I_0 k \cos \theta_F \sin \theta_F$$

$I_0$  es la intensidad que llega al polarizador de entrada de la cabeza sensora. Si la rotación de Faraday es pequeña, la sensibilidad expresada en la Figura 5.16 tiende a cero. En cambio, si se consigue que el ángulo rotado esté en el entorno de los 45° la expresión (5.3) alcanza su máximo de sensibilidad (ver Figura 3.15).

$$\theta_{des} \approx 45^\circ$$

$$I(\theta_F) = I_0(A + k \cos^2(45^\circ + \theta_F)) \quad (5.4)$$

$$\frac{\Delta I}{\Delta \theta_F} = 2I_0 k \cos(45^\circ + \theta_F) \sin(45^\circ + \theta_F) \approx I_0 k$$



**Figura 5.15.** Respuesta teórica de un sensor basado en efecto Faraday por reflexión desplazado y uno no desplazado.

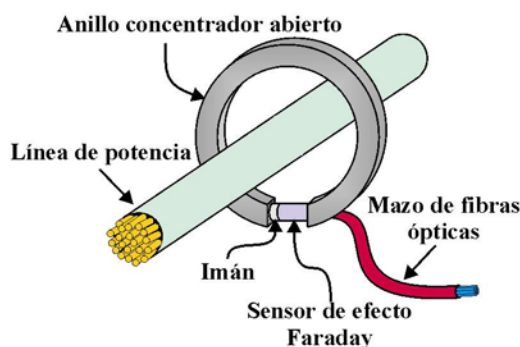
En la Figura 5.15 se observa la respuesta del sensor cuando se desplaza la señal y cuando no lo hace.  $I_{0^\circ}$  representa la señal sin desplazar e  $I_{45^\circ}$  representa la señal desplazada. Además, cabe resaltar que cuando se aplica un campo magnético  $B_{ext}$ , de frecuencia angular  $\omega$  en el sensor sin desplazamiento de señal, se duplica la frecuencia de la respuesta del sensor. En el sensor con desplazamiento se obtiene como respuesta una intensidad modulada con la misma frecuencia del campo externo, y si este es pequeño, la relación entre  $B_{ext}$  e  $I_{45^\circ}(\theta_F)$  es lineal.

En la Figura 5.16 se puede observar a simple vista que el valor pico – pico obtenido en la señal modulada es mucho mayor en el sensor desplazado que en el que no lo está. Esta relación se puede cuantificar de la siguiente forma:

$$\frac{I_{45^\circ}(\theta_F) - I_{45^\circ}(-\theta_F)}{I_{0^\circ}(\theta_F) - I_{0^\circ}(0^\circ)} = \frac{\sin(2\theta_F)}{\sin^2\theta_F} = \frac{2}{\operatorname{tg}\theta_F} \quad (5.5)$$

Las ventajas del desplazamiento de la señal son evidentes. Para pequeñas rotaciones, el contraste crece de forma muy significativa. Por ejemplo, para  $\theta_F = 2.3^\circ$ , el contraste entre la señal desplazada y la no desplazada es  $\sim 50$ . Para rotaciones más elevadas, por ejemplo  $20^\circ$ , el contraste es algo mayor de 5.



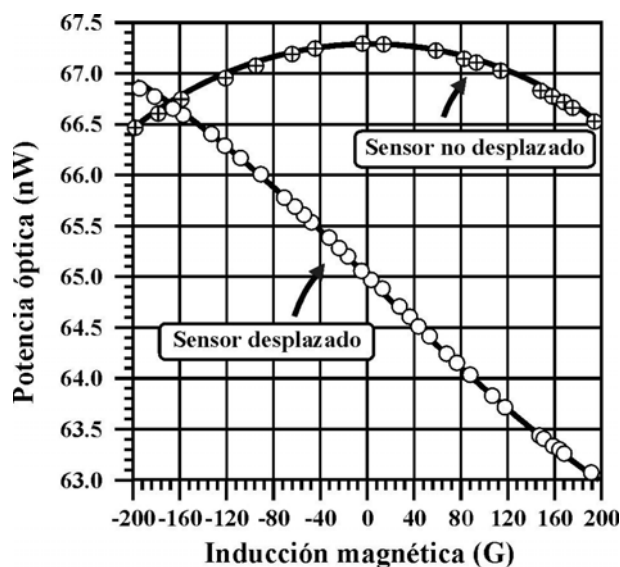


**Figura 5.16** Configuraciones experimentales del sensor de campo magnético de efecto Faraday por reflexión con la señal desplazada: arriba sensor puntual y abajo amperímetro óptico.

El sensor puntual descrito en la Figura 5.16 se utilizó para medir campos con inducciones entre  $-200$  y  $200$  G. Esta aplicación se desarrolló utilizando el sensor con desplazamiento y sin desplazamiento de la señal, es decir con y sin imán junto a la cabeza sensora. La Figura 5.17 muestra los puntos experimentales medidos y el ajuste (línea sólida) corresponde a las curvas teóricas definidas por las expresiones (5.3) y (5.4).

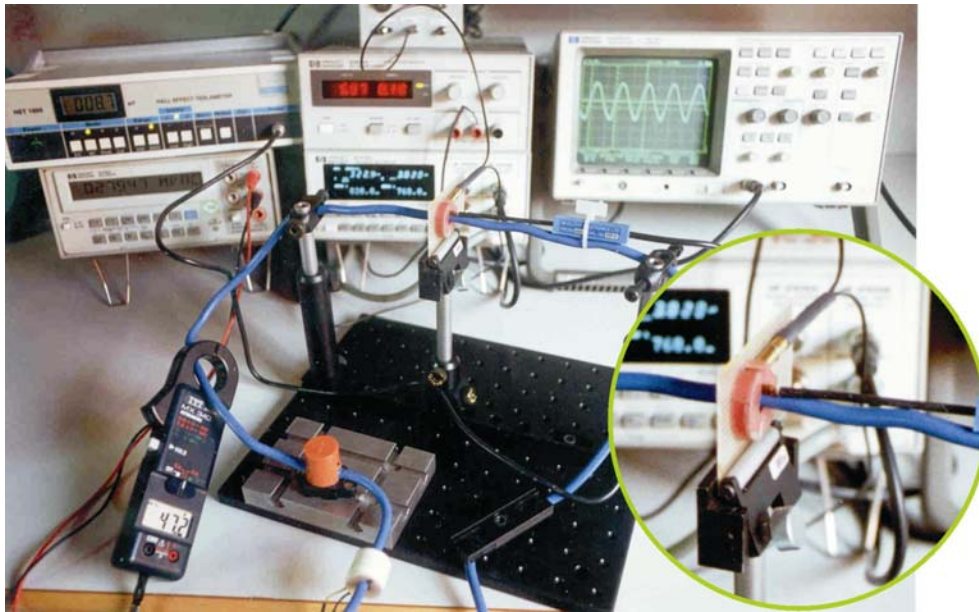
El amperímetro óptico se dispuso colocando el sensor puntual en el hueco dejado en el anillo concentrador, el cual se obtuvo mecanizando un anillo formado por un material magnético blando (Vacuumchmelze X CZ-500) con 30, 20 y 10 mm de diámetro externo, diámetro interno y grosor respectivamente.

El desarrollo teórico expuesto previamente se ha plasmado en un sensor de efecto Faraday por reflexión y dos configuraciones diferentes (Figura 5.16): un sensor de campo magnético puntual y un amperímetro óptico con un anillo ferromagnético como concentrador. En ambos casos el material transductor utilizado ha sido un monocristal de  $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$  de 3.5 mm de longitud con un espejo en una cara y un polarizador de pirex (Polarcor con una banda de polarización centrada en 633 nm) de 0.5 mm de espesor en la otra. Se utilizó como emisor un LED con  $\lambda_{\text{central}} = 614$  nm y como detector el medidor de potencia óptica de Hewlett Packard HP 8153 A.

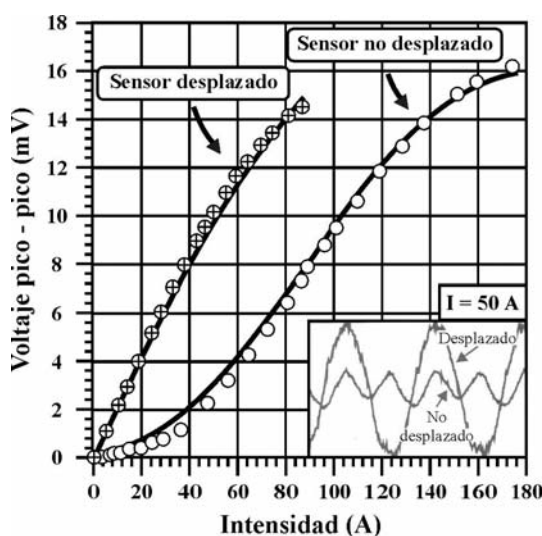


**Figura 5.17.** Efecto del desplazamiento del campo magnético en el sensor puntual.

En el anillo se practicó un entrehierro de 6 mm de longitud y se hubo de realizar un taladro lateral de 3 mm de diámetro para introducir la cabeza sensora en el hueco del anillo. El efecto del concentrador así fabricado fue el de amplificar la inducción magnética en el centro del hueco en un factor 14. Es necesaria una inducción magnética de 280 G en el CdMnTe para producir una rotación de  $45^\circ$  la cual se logró con un imán de NdFeB de 3 mm de diámetro y 1.5 mm de altura para desplazar la señal en su paso por el rotador.



**Figura 5.18.** Montaje experimental destinado a la medida de corrientes eléctricas mediante un sensor de efecto Faraday por reflexión. Abajo a la derecha se ve un detalle del anillo concentrador y de la fibra óptica de entrada y de salida.



**Figura 5.19.** Efecto del desplazamiento del campo magnético en el amperímetro óptico. El cuadro inferior muestra un detalle de las medidas realizadas con una corriente de 50 A.

Para probar el amperímetro óptico (Figura 5.18), se hizo pasar una corriente eléctrica de intensidad conocida por medio de un cable que se introdujo a través del anillo concentrador (con el sensor puntual incorporado a ella). La potencia óptica se transformó en señal eléctrica y se midió el voltaje pico - pico con y sin el imán desplazador (Figura 5.19). Como indica la expresión (5.5), la curva obtenida en la señal sin desplazamiento exhibe una respuesta del tipo  $\sin^2 \theta_F$ , mientras que la señal desplazada se puede ajustar al  $\sin (2\theta_F)$ . El comportamiento de ambos sensores es muy diferente y así, por ejemplo para

corrientes por debajo de 20 A se obtienen sensibilidades de 0.017 y 0.27 mV/A respectivamente. La ventaja del método parece clara.

El uso de un imán en la cabeza de un sensor destinado a la medida de campos magnéticos puede interpretarse como una dificultad añadida y es cierto cuando la fuente del campo a medir es otro imán o cuando existen elementos ferromagnéticos rodeando la cabeza sensora, pero no supone ningún problema cuando la fuente del campo magnético son bobinas o líneas de corriente. Este extremo se comprobó utilizando diversos imanes cilíndricos perforados (NdFeB y SmCo con diferentes diámetros externos y alturas y diámetros internos de 3.5 mm), en el eje de los cuales se situó una sonda Hall y todo el conjunto en el centro de un par de bobinas en configuración Hemholtz. En ausencia de imanes, la inducción magnética hallada era del tipo  $B = m \cdot I$  siendo  $m$  una constante e  $I$  la intensidad de corriente que circulaba por las bobinas. Cuando se realizaron las mismas medidas con los diferentes imanes, la presencia de éstos se reflejó como un desplazamiento,  $B_{imán}$  y la inducción medida por la sonda Hall en este caso fue del tipo  $B' = B_{imán} + m' \cdot I$ . Debido al campo externo aumentó la imanación del imán y  $m' > m$  (se encontraron valores  $m'/m$  mayores de 1.3). Las propiedades magnéticas de los imanes varían con la temperatura, por lo que las derivas térmicas afectarán al valor del desplazamiento, pero pequeñas variaciones en el entorno de 45° (pocos grados) no afectarán ni a la sensibilidad ni a la linealidad del sensor.

## Referencias:

- <sup>1</sup> Breed D.J.; De Leeuw F.H.; Stacy W.T.; Voermans A.B.; Garnet films for fast magnetic-bubbles; *Philips Tech. Rev.*, 38; 211 (1978-79)
- <sup>2</sup> Shirasaki M.; Targaki N.; Obokata T.; Biestable optical switch using a yttrium-iron-garnet crystal with phase matching films; *Appl. Phys. Lett.*, 38; 833 (1981)
- <sup>3</sup> Umegaki S.; Inoue H.; Yoshino T.; Optical biestability using a magneto-optic modulator; *Appl. Phys. Lett.*, 38; 752 (1981)
- <sup>4</sup> Matsuda K.; Minemoto H.; Toda K.; Kamada O.; Ishizuka S.; Low-noise LD module with an optical isolator using a highly bisubstituted garnet film; *Electrón. Lett.*, 23; 203 (1987)
- <sup>5</sup> Kobayasi K.; Seki M.; Microoptic grating multiplexers and optical isolators for fiber-optic communications; *IEEE J. Quantum Electron.* 16; 11 (1980)
- <sup>6</sup> Haskal H.M.; Polarization and efficiency in magnetic holography; *IEEE Trans. Magn.*, 6; 542 (1970)
- <sup>7</sup> Henry R.D.; Thin film optic magnetic wave converters; *Appl. Phys. Lett.*, 26; 408 (1975)
- <sup>8</sup> Ko M.; Garmino E.; Current sensing using bismuth rare-earth iron garnets films; *Appl. Opt.*, 34 1692 (1995)
- <sup>9</sup> Deeter M.N.; Bon S.M.; Day G.W.; Diercks G.; Samuelson; Novel bulk iron garnets for magneto-optic magnetic field sensing; *IEEE Trans. Magn.*, 30 4464 (1994)
- <sup>10</sup> Bernabeu E.; Escudero J.L. Guerrero H.; “Dispositivo tacométrico”. Patente de Invención Nº P-9000919/3 (1990)
- <sup>11</sup> Ziolo R.F.; Giannelis E.P.; Weinstein B.A.; O’Horo M.P.; Ganguly B.N.; Mehrotra V.; Russell M.W.; Huffman D.R.; Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a new optically transparent magnetic material; *Science*, 257, 219 (1992)
- <sup>12</sup> M.D. Michelena; Tesis Doctoral: Estudio de dispositivos magnetométricos. Aplicación al proyecto NANOSAT; Universidad Politécnica de Madrid (2004)
- <sup>13</sup> Rogers A.J.; Optical methods for measurement of voltage and current on power-system; *Opt. Laser Technol.*, 9; 273 (1977)
- <sup>14</sup> Abe N.; Shimosato M.; Kozuka Y.; Imaeda M.; New optical magnetic field sensor with optional white light source; *IEEE Trans. Magn.*, 6; 402 (1991)
- <sup>15</sup> Wolfe R.; Lieberman R.A.; Fiber optic magnetic field sensor based on domain-wall motion in garnet film wave-guides; *Appl. Phys. Lett.*, 58; 1733 (1991)
- <sup>16</sup> Guerrero H.; Pérez del Real R.; Fernández de Caleyá R.; Rosa G.; Magnetic field biasing in Faraday effect sensors; *Appl. Phys. Lett.*, 74, 24; 3702 (1999)

---

## Conclusiones

---

Se ha realizado un estudio magnetoóptico de nanocompuestos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Las conclusiones que se extraen de este trabajo son las siguientes:

1. Se estudian nanopartículas magnéticas por métodos magnetoópticos gracias a que éstas son dispersadas en una matriz transparente. Además se constata que la transparencia aumenta cerca de un orden de magnitud respecto de los mismos materiales en estado masivo (láminas delgadas).
2. Se han adaptado montajes clásicos de medida de la rotación de Faraday para poder obtener ciclos de imanación en condiciones de saturación y de campos bajos, con posibilidad de utilizar diferentes longitudes de onda y realizar los experimentos a diferentes temperaturas y todo ello sobre muestras semitransparentes y ligeramente difusoras. Asimismo, se ha desarrollado un montaje experimental para determinar la  $\chi_{AC}$  del nanocompuesto también por métodos magnetoópticos.
3. En el aspecto teórico se ha planteado un nuevo enfoque de las teorías existentes sobre la respuesta del conjunto de nanopartículas ante un campo magnético externo, con el fin de facilitar su comprensión. Además se han desarrollado simulaciones computacionales para describir el comportamiento de los conjuntos de nanopartículas.

4. A partir de las medidas magnetoópticas se ha podido determinar que las partículas constan de un núcleo monodominio ferrimagnético y una capa superficial con los momentos magnéticos atómicos desordenados debido a la interacción con la matriz no magnética. Asimismo se han podido determinar los siguientes parámetros del nanocompuesto: rotación de Faraday específica, susceptibilidad magnetoóptica, temperatura de bloqueo, campo coercitivo, tamaño medio de partícula, concentración de partículas, espesor de la capa superficial y constante de anisotropía.
5. Se ha definido la rotación de Faraday específica efectiva como aquella que tendría el nanocompuesto si la capa superficial desordenada tuviera la misma estructura magnética que el núcleo (orden ferrimagnético). A partir de esta definición, se ha desarrollado un nuevo método para calcular el espesor de la capa superficial desordenada. Asimismo se ha establecido un valor para la rotación específica efectiva de las partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
6. Se ha comprobado que los efectos asociados a la superficie son más determinantes que los asociados al volumen de las partículas a la hora de determinar la constante de anisotropía de éstas. Asimismo se ha comprobado que el fenómeno del *spin-canting* juega un papel muy importante en los procesos de imanación de las partículas y se ha establecido un método de determinación de la constante de anisotropía de las partículas a partir del uso de las magnitudes reducidas.
7. Se ha desarrollado un magnetómetro experimental para la misión NANOSAT 01 con el fin de determinar la orientación del satélite respecto del campo magnético terrestre. Este dispositivo, actualmente en fase de modelo de calificación, utiliza como transductor el nanocompuesto de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .
8. Se ha establecido una posible vía de aplicación del material en base a una configuración novedosa de los sensores de efecto Faraday por reflexión. Esta configuración, basada en el desplazamiento del punto de trabajo mediante el campo magnético producido por un imán, se ha probado con éxito con un monocristal de CdMnTe.

ANEXO  
MEDIDAS MAGNETOÓPTICAS EN SATURACIÓN

MUESTRA	Frac. Molar Fe/Si	ESPESOR (mm)	Máx rot	Rot espec (°/cm)	Max $\chi$	Tamaño de partícula (nm)	
						Medido	Estimado
m-8	18	0.53	9.71	91.60	0.156	21.8	
		0.53	8.95	84.43	0.144		
0.4		9.75	121.88	0.208			
m-8'		0.38	6.69	88.03	0.168		
		0.37	6.34	85.68	0.050		
m-8''		0.41	6.56	80.00	0.144		
m-8'''		0.23	4.59	99.78	0.175		
m-11	18	0.7	3.42	24.43	0.037		5.98
m-12	18	0.6	1.65	13.75	0.012		4.82
m-13	18	0.35	5.88	84.00	0.120		19.87
m-14	18	1.07	10.77	50.33	0.068	15.2	
		0.57	10.96	96.14	0.130		
0.4		5.52	69.00	0.092			
m-14'		1.04	26.54	127.60	0.170		
		1.04	23.81	114.47	0.230		
m-15	18	0.65	3.94	30.31	0.040		6.66
m-21	18	0.32	3.88	60.63	0.109	13.5	11.63
m-22	18	1.22	13.53	55.45	0.105	11.3	
		0.3	2.73	45.50	0.075		
m-23	18	0.9	1.29	7.17	0.012		4.09
		0.75	1.77	11.80	0.026		4.61
		0.7	1.74	12.43	0.018		4.68
m-24	18	0.55	6.7	60.91	0.069		11.69
		0.43	4.74	55.12	0.065		10.45
m-35	18	0.4	2.89	36.13	0.040	7.1	
		0.28	3.16	56.43	0.066		
m-36	18	0.5	5.17	51.70	0.075		9.80
		0.37	5.33	72.03	0.102		14.78
		0.32	3.18	49.69	0.076		9.44
		0.32	3.33	52.03	0.081		9.86
m-46	18	1.14	1.58	6.93	0.013		4.07
m-48	18	1.22	12.04	49.34	0.093		9.38
		0.45	3.28	36.44	0.061		7.43
m-50	18	0.72	6.56	45.56	0.791		8.75
m-51	18	0.85	8.94	52.59	0.088		9.96
m-58	18	1.05	12.14	57.81	0.104		11.00
		1.05	12.71	60.52	0.103		11.60
m-62	18	1.45	17.55	60.52	0.110	13	
		1.45	16.77	57.83	0.101		
		1.43	22.51	78.71	0.127		
		1.25	19.38	77.52	0.126		
		0.89	11.67	65.56	0.107		
		0.66	8.92	67.58	0.109		
m-63	18	1.4	9.56	34.14	0.033	6.2	7.13
		0.41	1.96	23.90	0.022		5.92
m-65	18	0.4	4.39	54.88	0.082		10.40
m-77	18	0.8	5.16	32.25	0.033	6.2	
		0.34	1.85	27.21	0.034		
m-78	18	1.76	5.82	16.53	0.017		5.12
		0.66	4.22	31.97	0.024		6.40
		0.66	4.22	31.97	0.037		6.40
m-79	18	0.75	13.89	92.60	0.099		25.71
m-81	18	1.3	4.61	17.73	0.012		5.25
m-82	18	0.88	12.82	72.84	0.087		15.06
m-83	18	0.59	9.11	77.20	0.106		16.68
m-110	18	0.65	6.07	46.69	0.089		8.93
m-119	18	0.55	7.19	65.36	0.100		12.80
		0.48	6.12	63.75	0.093		12.38
v-8		0.64	2.72	21.25	0.037	10	
v-12		0.38	0.94	12.37	0.022		
V3NFEOf		0.33	1.6	24.24	0.055		

ANEXO

MEDIDAS MAGNETOÓPTICAS CON CAMPOS BAJOS

MUESTRA	Frac Molar Fe/Si	ESPESOR (mm)	Ancho del ciclo	
			110 Oe	21 Oe (Bo)
m-8	18	0.53	0.145	
m-8'		0.23	0.312	
		0.37	0.146	
		0.37	0.146	
		0.36	0.149	
m-8''		0.41	0.171	
m-8'''		0.23	0.152	
m-14	18	0.4	0.113	0.115
		0.35	0.124	0.124
m-18	18	0.25	0.065	
		0.25	0.0615	
m-19	18	0.5	0.059	
		0.32	0.0848	
m-21	18	0.32	0.141	
m-22	18	0.3	0.114	
		0.3	0.114	
m-14	18	0.26	0.038	0.049
m-35	18	0.28	0.0801	
		0.28	0.1098	0.1418
m-36	18	0.32	0.0863	0.084
		0.66	0.119	0.123
m-63	18	0.41	0.022	0.0225
		0.41	0.02	0.019
m-77	18	0.34	0.034	0.036
m-78	18	0.66	0.06	
m-110	18	0.38	0.121	
m-110B		0.43	0.121	
m-110C		0.72	0.121	
m-110D		0.42	0.133	
m-110E		0.42	0.129	
m-110F		0.26	0.122	
m-110G		0.84	0.149	
m-111	18	0.28	0.113	
m-112	18	0.25	0.118	
m-118	18	0.68	0.104	
m-119	18	0.48	0.104	
m-119'		0.55	0.109	
m-126	18	0.55	0.067	
m-127	18	0.45	0.052	
m-131	18	0.4	0.0789	
m-132	18	0.58	0.0717	
m-224	18	0.71	0.2552	
		0.71	0.2076	0.2038
		0.71	0.1139	
		0.71	0.1455	
		0.71	0.0851	
m-225	18	0.62	0.215	
		0.62	0.21	0.221
		0.62	0.13	0.149
		0.62	0.126	0.14
		0.62	0.127	
		0.62	0.157	0.174
m-226	18	0.24	0.0808	
		0.24	0.0724	
m-227	18	0.23	0.0777	
		0.23	0.08	
m-228	18	0.33	0.0456	
		0.71	0.084	
m-229	18	0.71	0.0695	
		0.5	0.102	0.098
m-230	18	0.68	0.0872	
		0.45	0.1006	
m-235	25	0.31	0.0046	
m-236	30	0.3	0.1496	
		0.3	0.144	
m-30%	30	0.37	0.1177	
m-40%	40	0.35	0.004	
m-50%	50	0.33	0.0788	